Dr. Fran Bubanović:

KEMIJA

KNJIGA DRUGA

KEMIJA

ZA SLUŠAČE KEMIJE, MEDICINE, VETERINE I FARMACIJE

NAPISAO

PROF. DR. FRAN BUBANOVIĆ,

PREDSTOJNIK MEDICINSKOGA KEMIJSKOG ZAVODA SVEUČILIŠTA KRALJEVINE JUGOSLAVIJE U ZAGREBU

KNJIGA DRUGA

I. ORGANSKA KEMIJA

II. BIOKEMIJA

SA 70 SLIKA U TEKSTU

ZAGREB 1931.

NAKLADA „FARMACEUTSKOG VJESNIKA"

TISAK ZAKLADE TISKARE NARODNIH NOVINA U ZAGREBU

PREDGOVOR

Prema našem programu ova druga knjiga Kemije za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije obuhvata organsku kemiju i biokemiju. Nastojali smo, da u organskoj kemiji velik broj dodanas upoznatih organskih spojeva prikažemo sistematski po pojedinim skupinama tako, kako genetski pojedine skupine organskih spojeva mogu da postanu jedne iz drugih. U tim skupinama prikazali smo dakako samo najznatnije predstavnike. Kod nekih od njih prikazali smo tačno i metodu za faktičnu njihovu priredbu zato, da se ne krećemo odveć u teorijskim granicama, nego da upoznamo i faktične metode rada u organskoj kemiji. Kod toga se oslanjamo na način priredbe dotičnih spojeva, kako ih priređujemo u našem institutu za vrijeme predavanja ili drukčije kod rada u području organske kemije, kojim se radom u našem institutu kroz godine intenzivno bavi prvi zavodski asistent, docenat dr. Josip Mikšić. Također neke naše slike, slike su onakve aparature, kakvu je naš asistent složio i uredio, bilo za predavanja iz organske kemije, bilo za svoj naučni rad u tome području.

Drugi dio ove naše knjige obuhvata onaj dio biokemije, što je možemo zgodno nazvati deskriptivnom biokemijom. Već tim, što smo iz organske kemije izlučili biokemijski znatne organske spojeve, postala nam je sama organska kemija preglednija i prostija. No zato smo mogli u biokemiji posvetiti svestranu pažnju kemizmu biokemijski istaknutih organskih spojeva, dotično fizioloških njihovih skupina. Kod toga posla nijesmo dakako mogli zalaziti dublje u fiziološki zadatak i značenje prikazivanih spojeva, nego smo se prema našemu programu, izloženomu u predgovoru prve knjige, zadržali zaista na terenu elementarne deskriptivne bioke-

mije. t. j. stavili smo sebi u zadatak, da što tačnije i jasnije prikažemo samo fizički i kemijski karakter grade organizama. Tek gdjegdje nabacili smo koju vezu opisivane kemijske građe s nama poznatima fiziološkim procesima!

Jedna od najznatnijih skupina organskoga materijala u živim bićima jesu bjelančevine ili proteini. Njima smo zato posvetili naročitu pažnju s kemijskoga i fizičkoga stajališta. U potonjem nastojanju mi smo u posebnom poglavlju prikazali koloidski karakter bjelančevina, i kod toga iznijeli najjače rezultate i pojmove koloidske kemije uopće. Taj zadatak izvršio je zavodski asistent dr. Tomislav Pinter, i to s razloga, što se on u našem zavodu kroz dulje vremena teorijski i praktično bavio koloidskom kemijom. Zato je i mogao da na pokušajima, koje je većinom sam praktično izveo i kontrolisao, prikaže najistaknutije pojmove i zasade koloidske kemije tako, da ne budu — kako se to često u udžbenicima radi — tek riječima prikazani pojmovi, nego i što većma zgodnim primjerima ilustrovani. To poglavlje čini za sebe jednu kratku i zbijenu koloidsku kemiju, naročito za naše slušače, t. j. za medicinare, veterinare i farmaceute.

Brigu oko jezične strane i ove knjige vodio je moj brat Josip Škavić, profesor učiteljske škole, a skrb oko stvarnih korektura zavodski asistent, univerzitetski docenat, dr. Josip Mikšić, koji je po svom dosadašnjem radu, upravo u području organske kemije i biokemije, naročito dorastao tome poslu. Na ovome mjestu treba još da napose istaknem, da je kod ove knjige, kao i kod prve i treće, s vrlo velikim interesom, marom i ambicijom vršio korekture i urednik »Farmaceutskoga vjesnika« Ph. Mr. Srećko I. Depeder. On je posvetio naročitu pažnju tome, da nomenklatura kemijskih spojeva uglavnom bude konsekventno provedena u sve tri knjige naše Kemije, a jednako je tako vodio skrb i o tom, da pođe za rukom strukturske formule organskih spojeva i u našim štamparskim prilikama prikazati što ljepše i jasnije. Zato ga ide — kao saradnika van našega instituta — naročita hvala za njegovo zdušno pomaganje kod štampanja cijele naše Kemije.

Još jednu stvar treba ovdje istaći! Naša Kemija podijeljena je u tri knjige. Nastojali smo, da ne bude ponavljanja istih stvari u pojedinim knjigama. To nam je uglavnom i pošlo za rukom. Prema našemu programu naime čine ove tri knjige jednu cjelinu, koja kao elementaran udžbenik za univerzitetske slušače ima da postepeno uvede sve one, kojima kemija služi kao osnova njihova studija, u najznatnije rezultate svijugrana kemijske nauke. U nekom obziru pošli smo korak dalje, a to je, da smo osim elementarnih stvari teorijske i fizičke kemije, anorganske kemije, organske kemije, biokemije i analitske kemije zašli u detalje analitske fiziološke kemije time, što posljednji dio naše treće knjige obrađuje kemijsku analizu mokraće. To smo učinili zato, da naša Kemija mogne prodrijeti i dalje od naših slušača, t. j. u prvom redu u krugove praktičnih medicinara, veterinara i farmaceuta. No ona je pisana tako, da će se njom moći služiti svaki inteligenat, koji hoće da upozna sistematski glavne rezultate i zasade moderne kemije.

Zagreb, mjeseca aprila 1931.

Prof. Dr. Fran Bubanović

SADRŽAJ

ORGANSKA KEMIJA.

Strana

UVOD 3
1. Organska kemija jeste kemija ugljikovih spojeva 3
2. Postanje i razvitak organske kemije 5
3. Razdioba organske kemije 8
4. Organski su spojevi gradeni od malenoga broja elemenata . 9
5. Kako određujemo pojedine elemente u organskim spojevima? . 10
A) Kvalitativna organska elementarna analiza 11
B) Kvantitativna organska elementarna analiza 14
a) Kvantitativno odredenje ugljika i vodika 14
b) Kvantitativno odredenje dušika 20
6. Čemu služe podaci kvantitativne elementarne organske analize? 25
7. Kojim ćemo redom proučavati organske spojeve? 28

Lančasti ili masni spojevi.

ZASIĆENI MASNI SPOJEVI 30
1. Zasićeni masni ugljikovodici ili parafini 30
a) Osnovni zasićeni masni ugljikovodik metan 34
b) Ostali ugljikovodici metanova reda 36
2. Pojava izomerije kod zasićenih masnih ugljikovodika . . . 38
DERIVATI ZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA 43
1. Halogeni derivati 43
a) Praktično osobito su vrijedni halogeni triderivati i to kloroform ($CHCl_3$) i jodoform (CHJ_3) 46
b) Ostali halogeni derivati zasićenih masnih ugljikovodika . . 50
2. Hidroksilni derivati zasićenih masnih ugljikovodika ili alkoholi 51
a) Od jednoatomskih alkohola najznatniji su metilni ($CH_3 . OH$) i etilni alkohol ($C_2H_5 . OH$) 58
b) Viši jednoatomski alkoholi. Pojava stereoizomerije . . . 63
OKSIDACIJSKI PRODUKTI JEDNOATOMSKIH ALKOHOLA . 69
1. Aldehidi i ketoni 69
a) Aldehidi 74
b) Ketoni 83
2. Jednobazične zasićene masne kiseline 85
DALJNI DERIVATI JEDNOATOMSKIH ZASIĆENIH MASNIH ALHOLA I JEDNOBAZIČNIH KISELINA 98
1. Od alkohola opstoje solima analogni spojevi, zvani alkoholati . 98
2. Anhidridi alkohola i kiselina 99

Strana

a) Etri 99
b) Kiselinski anhidridi 103
3. Produkti međusobne reakcije kiselina i alkohola ili esteri . . 104
4. Esterifikacija i saponifikacija. Promatranje tih pojava sa stajališta teorijske kemije 107
NAJPROSTIJI DUŠIKOVI ORGANSKI SPOJEVI 116
1. Oblik dušika u organskim spojevima 116
2. Amini i kiselinski amidi 117
3. Alkilski cijanidi i karbilamini 122
4. Organski spojevi, u kojima dolazi preostatak dušičnaste, dotično dušične kiseline. Nitroparafini 127
SUMPOR, FOSFOR, ARSEN I METALI U ZASIĆENIM MASNIM SPOJEVIMA 131
1. Sulfo- ili tiospojevi 131
2. Fosfini i arsini. 134
3. Spojevi alkilskih radikala s kovinama. Grignardova reakcija . 136

Nezasićeni masni spojevi i njihovi derivati.

NEZASIĆENI MASNI UGLJIKOVODICI I NJIHOVI NEZASIĆENI DERIVATI 139
1. Nezasićeni ugljikovodici etilenskoga i acetilenskoga reda . . 139
2. Nezasićeni halogeni i hidroksilni derivati i njihovi oksidacijski produkti 147
ZASIĆENI DERIVATI NEZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA . 157
1. Polihalogeni i polihidroksilni derivati 157
2. Poliaminoderivati i neki spojevi, koji se na njih nadovezuju . 164
3. Oksidacijski produkti viševaljanih alkohola: dialdehidi, diketoni i dvobazične kiseline 167
POLIDERIVATI MASNIH UGLJIKOVODIKA S RAZLIČNIM SKUPINAMA 176
1. Halogenizovani aldehidi i kiseline 176
2. Oksikiseline ili alkoholokiseline 178
3. Aldehidske i ketonske kiseline. Pojava tautomerije 190
4. Aminokiseline i spojevi s njima u vezi 193
CIJANOVI SPOJEVI 197
1. Dicijan, cijanovodik i cijanidi 197
2. Ostali cijanovi spojevi 202
ZNATNI ORGANSKI SPOJEVI KAO DERIVATI UGLJIČNE KISELINE 206
1. Ugljični oksidi, sulfidi i spojevi s njima u vezi 206
2. Najznatnije purinske baze 213

Prstenasti ili ciklični spojevi.

Strana

HIDROAROMATSKI UGLJIKOVODICI I SPOJEVI S NJIMA U VEZI 217
1. Hidrociklični ugljikovodici i njihovi derivati 217
2. Terpeni i kamfori 222
AROMATSKI SPOJEVI 231
1. Aromatski ugljikovodici i njihovi halogeni, nitro- i sulfonski monoderivati 231
2. Jednovaljani fenoli i neki njihovi derivati 241
DALJNI BENZOLOVI DERIVATI, U KOJIMA IMA DUŠIKA, FOSFORA I ARSENA 247
1. Anilin i aromatski amini 247
2. Intermedijski produkti, nastali postepenom redukcijom aromatskih nitrospojeva 252
3. Diazospojevi 254
AROMATSKI SPOJEVI SMATRANI KAO DERIVATI TOLUOLA . 264
1. Halogeni i hidroksilni derivati 264
2. Benzaldehid, benzojeva kiselina i njeni derivati 265
3. Daljni derivati, nastali promjenom metilne skupine u toluolu . 270
POLIDERIVATI BENZOLA I NJEGOVIH HOMOLOGA 275
1. Polihalogeni, polinitro- i polisulfonski derivati 275
2. Polihidroksilni derivati ili viševaljani fenoli 276
3. Aromatske kiseline s više karboksilnih skupina 282
BENZOLOVI POLIDERIVATI S RAZLIČNIM SKUPINAMA . . . 285
1. Supstituisani fenoli 285
2. Supstituisani anilini 287
3. Azoboje 289
4. Supstitucijski derivati benzojeve kiseline 292
5. Još neki polideriveti različnoga karaktera 298
POLICIKLIČNI SPOJEVI 301
1. Policiklični spojevi slobodnih ciklusa 301
2. Od trifenilmetana odvode se boje rozanilini. O odnosu između boje i strukture 303
3. Policiklični spojevi s kondenzovanim prstenima. Naftalin i derivati 309
4. Antracen, fenantren i njihovi derivati 314
HETEROCIKLIČNI SPOJEVI 321
1. Piridin, piperidin i njihovi derivati 321
2. Pirol, pirazol i njihovi derivati 325
3. Furfuran i tiofen 330
4. Kinolin i izokinolin 334
5. Indol i njegovi derivati. Indigo 337
BILJNI ALKALOIDI 343
1. Na heterociklične dušikove spojeve nadovezuje se grupa alkaloida. Njihova općenita svojstva 343
2. Najznatniji alkaloidi i skupine alkaloida 345

BIOKEMIJA.

Strana

UVOD 357

1. Koje je područje istraživanja biokemije i značenje te nauke? . 357
2. Cirkulacija elemenata u živoj prirodi 363
   a) Cirkulacija ugljika, vodika i kisika 365
   b) Cirkulacija dušika 370
   c) Cirkulacija ostalih biokemijski znatnih elemenata 379
3. Razdioba biokemije 388

Anorganska građa organizama.

VODA I SOLI 390

1. Voda i njeno značenje za organizme 390
   a) Specifična toplina vode 392
   b) Latentna toplina smrzavanja i isparivanja vode 393
   c) Rastezanje vode prije smrzavališta 395
   d) Voda kao otapalo 396
   e) Sposobnost ionizovanja 398
   f) Dielektrična konstanta vode 398
   g) Napetost površine vode 399
2. Anorganske soli u živim bićima 400
   a) Alkalijske kovine i halogeni elementi 403
   b) Alkalijske zemlje (Ca i Mg), fosforna i ugljična kiselina . . 409
   c) Željezo, mangan i ostale sastojine anorganskih spojeva u živim bićima 413
3. Fizičko kemijsko stanje i svojstva anorganske građe organizama 417

Organska građa živih bića.

UGLJIKOVI HIDRATI 421

1. Što su ugljikovi hidrati i koje mjesto zauzimaju u kemijskoj građi organizama? 421
2. Općenita svojstva monoza 424
3. Struktura monoza i sintetske metode priredbe monoza . . . 430

NAJZNATNIJI PRIRODNI UGLJIKOVI HIDRATI 437

1. Pentoze i pentozani 437
2. Najznatnije prirodne heksoze i njihovi derivati 440
   a) Desna glukoza 440
   b) Desna galaktoza 444
   c) Desna manoza 446
   d) Lijeva fruktoza 446
3. Bioze ili disaharidi 448
   a) Obični slador ili saharoza 449
   b) Mliječni slador ili laktoza 453
   c) Maltoza ili sladni slador 456
   d) Izomaltoza i celobioza 457

Strana

4. Polioze 458
   a) Skrob ili amylum 458
   b) Inulin 464
   c) Glikogen 466
   d) Celuloza 468

POSTANJE PRIRODNIH UGLJIKOVIH HIDRATA 475

1. Što znamo općenito o procesu asimilacije ugljičnoga dvokisa . 475
2. Kemijska strana procesa asimilacije 482

MASTI I ULJA 485

1. Općenita kemijska i fizička svojstva masti i ulja 485
2. Karakteristične konstante masti i ulja 490
   a) Određenje specifične težine 490
   b) Određenje u vodi netopljivih masnih kiselina (Hehnerov broj) 491
   c) Određenje Reichert-Meisslova broja ili sadržaja hlapljivih kiselina 491
   d) Određenje Hüblova jodnog broja, t. j. nezasićenih kiselina . 492
   e) Ustanovljenje kiselinskog broja 495
   f) Određenje Köttstörferova broja ili broja osapunjenja . . . 495
   g) Konstatovanje glicerina 494
   h) Talište 494
   i) Smrzavalište 495
   j) Ustanovljenje refrakcije 495
3. Unutrašnja struktura, izgrađivanje i razgrađivanje masti i ulja . 495

LIPOIDI ILI LIPIDI 500

1. Kakve spojeve vrstamo među lipoide 500
2. Sterini, naročito kolesterin 505
3. Fosfatidi 507
4. Cerebrozidi 514
5. Lipoidi kao sastojina živčane tvari 516

PROTEINI ILI BJELANČEVINE 519

1. Uvod 519
2. Hidroliza proteina. Najznatnije aminokiseline nastale hidrolizom . 523
3. Svojstva i razdioba prirodnih proteina 541
   A) Prosti proteini 544
      a) Albumini 544
      b) Globulini 544
      c) Prolamini 545
      d) Mucini 545
      e) Mukoidi 546
      f) Histoni i protamini 546
      g) Koagulisani proteini 546
   B) Albuminoidi 547
   C) Produkti nastali iz proteina 548

Strana

a) Albumoze i peptoni 548
b) Polipeptidi 549
c) Acidalbuminati i alkalijski albuminati 549
D) Proteidi ili sastavljeni proteini 550
a) Hromoproteidi 550
b) Nukleoproteidi 556
c) Glikoproteidi 561
d) Kazein 562
4. Postanak prirodnih proteina i pokušaji sinteze proteina . . . 563
5. Najnovija shvaćanja strukture proteina 572

PROTEINI KAO KOLOIDI 585

1. Osnovne pojave 585
2. Napetost površine 588
3. Adsorpcija 599
4. Podjela koloida 602
5. Koloidska svojstva bjelančevina 605
6. Zaglavak 630

VITAMINI I HORMONI 632

1. Kako su otkriveni vitamini? 632
2. Razdioba vitamina i njihova karakteristika 635
3. Kemizam nekih hormona 641
a) Hormon nadbubrežne žlijezde 641
b) Hormon žlijezde štitnjače 643
c) Hormon pankreasa 643
d) Seksualni hormoni 644
e) Hormoni hipofize 645

FERMENTI ILI ENCIMI 647

1. Kako je nauka o fermentima prešla u kemiju encima . . . 647
2. Encimi kao katalizatori 655
3. Najznatnije skupine encima, njihovo utjecanje i nomenklatura 662
a) Hidrolaze 663
b) Dezmolaze 670
4. Encimatske sinteze 679

ZAGLAVAK 682

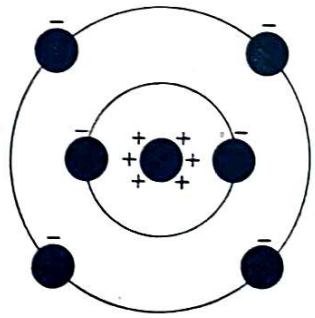
1. Mehanizam i vitalizam 682
2. Spoljašnji i unutrašnji svijet 685

ALFABETSKO KAZALO 699

ORGANSKA KEMIJA

UVOD

1. ORGANSKA KEMIJA JESTE KEMIJA UGLJIKOVIH SPOJEVA. Elemenat ugljik zauzima u periodskom sistemu elemenata, kako nam ga prikazuje modifikacija po Antropovu, posebno mjesto. To mjesto, u sredini samoga sistema, dobio je elemenat ugljik na osnovi svoje atomske težine i na osnovi svoga rednog broja (atomska težina = 12; redni broj = 6). No on ga je zaslužio i jednim svojim svojstvom, kojim nadmašuje sve poznate elemente. Od njega nastaje, s relativno malenim brojem drugih elemenata, vrlo veliko mnoštvo kemijskih spojeva, jednako u prirodi, kao i umjetno u laboratoriju. Neke od tih spojeva upoznali smo već u anorganskoj kemiji. Sve ostale ugljikove spojeve, njih preko 200.000, proučavamo u organskoj kemiji.



Slika 1. Shematski prikaz strukture ugljikova atoma.

Velik broj ugljikovih spojeva — što prirodnih, što umjetnih — izvire iz kemijske prirode toga elementa. Struktura njegova elementarnoga atoma, kako je prikazuje naša shematska slika, relativno je vrlo prosta. Već smo u anorganskoj kemiji istakli, da četiri spoljašnja elektrona, štono ih vidimo u strukturi ugljikova atoma, nose odgovornost za valenciju i za kemijsku afinitetu ugljika. Budući da ugljik zauzima centralno mjesto u svom nizu — a to je drugi niz periodskog sistema — to mi sebi zamišljamo, da se vanredna podatljivost i kemijska aktivnost ugljikova atoma svodi na to, što se taj atom po svojoj strukturi nalazi u osobito labilnu stanju i zato da živo nastoji da postigne stabilnost, pa poradi toga gubi dotično prima izvjesne elektrone u spoljašnji svoj krug. Tako ugljikove valencije

vrlo živo, u svim prilikama, stupaju u akciju i tako vežu za ugljikov atom nove i elektropozitivne i elektronegativne elemente.

Moderno proučavanje unutrašnje grade pojedinih modifikacija elementarnoga ugljika (dijamanta, grafita i amorfnoga ugljika) dovodi do zaključka, da se ugljikovi atomi već i sami među sobom vrlo intenzivno spajaju. To će reći, ugljik, kao i neki drugi nekovinski elementi, stvara već sam sa sobom vrlo stabilne spojeve. Tako se može na osnovi termijskih izučavanja izračunati, da je potrebno neko 170 Cal. energije za to, da se 12 g elementarnoga ugljika rastepe u pojedine njegove elementarne atome, koji se čvrsto drže zajedno u krutu ugljiku. Odatle je jasno, zašto je krut ugljik tako rezistentan spram utjecaja temperature i kemijskih agencija. No kad su jednom slobodni atomi stupili na poprište kemijskog zbivanja, onda je započela vanredno živa igra, koja dovodi do velikoga broja i šarenila ugjikovih spojeva!

Proučavanju kemijske prirode elementa ugljika mnogo je pridonio anorganski kemičar Alfred Stock time, što je dokazao, da i elementi u blizini ugljika u periodskom sistemu, t. j. u prvome redu bor, silicij i dušik, pokazuju izvjesne analogije spram ugljika. Tako na pr., da i kod njih mogu nastati ugljikovodicima analogni spojevi, što ih je kod bora nazvao boranima, a kod silicija silanima. Iz tih istraživanja slijedi, da se i drugi nekovinski elementi rado međusobno združuju svojim elementarnim atomima, no ugljik u tom pogledu, bez sumnje, mnogo premašuje sve ostale elemente. Zato možemo razloge, koji dovode do tako velikoga broja ugljikovih spojeva fiksirati, prema van't Hoffu i A. Stocku, ovako:

1. Kod izgradivanja ugljikovih spojeva vrši znatnu ulogu relativno visoka njegova valencija; on je skoro uvijek četvorovaljan.

2. Ugljikovi atomi imaju sposobnost, da se međusobno vežu u lance i prstene, a na preostale valencije dolaze onda drugi elementarni atomi i atomske skupine.

3. Elemenat ugljik ima afinitetu i spram elektropozitivnih i spram elektronegativnih elemenata,

t. j. on može da i u jednoj molekuli kemijskoga spoja drži na sebi jedne i druge elemente.

4. Kao što se ugljikovi atomi lako združuju, tako se lako i mnoge molekule ugljikovih spojeva kondenzuju i polimerizuju u veće molekule; one se opet raspadaju u naročitim prilikama u svoje komponente.

5. Od jednoga te istog broja jednakih atoma u molekuli može u organskoj kemiji opstojati čitav niz donekle različnih kemijskih individuuma. Tako na pr. od formule $C_9H_{10}O_3$ poznajemo 104 različita spoja. Ta se pojava zove izomerija i poznata je jedino kod ugljikovih organskih spojeva.

6. Posljednji oksidacijski produkat ugljika jeste plin, ugljični dioksid (CO_2). Plinsko njegovo stanje ima jamačno znatnu ulogu u živoj i mnogostranoj kemijskoj mijeni ugljikovih prirodnih i umjetnih spojeva.

Sve su to razlozi, da se ugljikovi spojevi proučavaju u zasebnoj jednoj cjelini, premda nema principijalne razlike između postanja organskih i anorganskih spojeva. Velik broj ugljikovih spojeva traži već i iz didaktičnih razloga, da se oni proučavaju odijeljeno od ostalih spojeva sviju ostalih elemenata, koji svojim brojem (neko 25.000) mnogo zaostaju za ugljikovim spojevima (neko 200.000).

2. POSTANJE I RAZVITAK ORGANSKE KEMIJE. Naziv »organska kemija« vezan je za organizme. Isprva naime bili su poznati izvjesni ugljikovi spojevi, što su ih vadili iz bilja i iz životinja, i onda ih proučavali kao posebne biljne i životinjske spojeve. Ujedno su držali, da te spojeve treba potpuno razlikovati od produkata t. zv. mrtve prirode ili mineralnoga carstva. Tako je, na pr. još god. 1747., izlučio Marggraf obični slador iz sladorne repe, god. 1773. Rouelle, karbamid ili mokraćevinu iz mokraće. Veliki je Scheele u razdoblju između god. 1775.—1786. otkrio ove organske spojeve: benzojevu, oksalnu, mliječnu, četrunovu, jabučnu, vinsku i galnu kiselinu, zatim cijanovodičnu kiselinu i živin cijanid, octeni etar, glicerin, akrolein i pirogalol. God. 1802. izvadio je Proust grožđani slador iz grožđa, god. 1805. apotekar Sertürner iz maka morfin, god. 1811. pokazao je Kirchhoff, da se iz

skroba ili amiluma može prirediti isti onaj slador, što ga je Proust izvadio iz grožđa, a god. 1826. pokazao je Chevreul, da se masti mogu rastaviti na jednako onakav glicerin, što ga je već prije otkrio Scheele i još na posebne organske kiseline.

Za sve te spojeve držalo se, da oni nastaju u bilju i u životinjama uz sudjelovanje takvih faktora, koji ne nastupaju u mrtvoj prirodi, i prema tomu ih mi ne možemo prirediti u kemijskom laboratoriju. Držalo se dakle, da navedeni spojevi nastaju uz pomoć posebne vitalne sile, koja stupa u akciju jedino u organizmu.

God. 1828. Wöhler je priredio prvi umjetno iz anorganskih spojeva jednako onakav karbamid, što ga je davno prije izolovao Rouelle iz mokraće. No još dugo i nakon te sinteze vladalo je gotovo općenito mišljenje, da se ne mogu umjetno prirediti spojevi, koji se nalaze u organizmu i koje kemičari gotove vade iz organizama. Mokraćevina — tako su govorili — je ekskret organizma i zato pripada već u mrtvu prirodu. Liebig je doduše već god. 1838. rekao u svojoj raspravi o istraživanju prirode mokraćne kiseline ove riječi:

»Filozofija će kemije iz te radnje zaključiti, da valja smatrati kao sigurno, a nesamo kao moguće, da će u našim laboratorijima poći za rukom priredba svih organskih materija, koliko one više ne pripadaju organizmu. Slador, salicin, morfin umjetno će se moći proizvoditi«. No te riječi ostale su prilično osamljene sve do polovine prošloga stoljeća, kad je genijalnom francuskom kemičaru Berthelotu pošlo za rukom da zaista umjetno u laboratoriju sistematski priredi čitav niz novih organskih spojeva. Među njegovim sintezama treba naročito istaći sintezu masti; masti su u jednu ruku spojevi relativno vrlo velikih molekula, a u drugu ruku, one su bitna sastojina organizama.

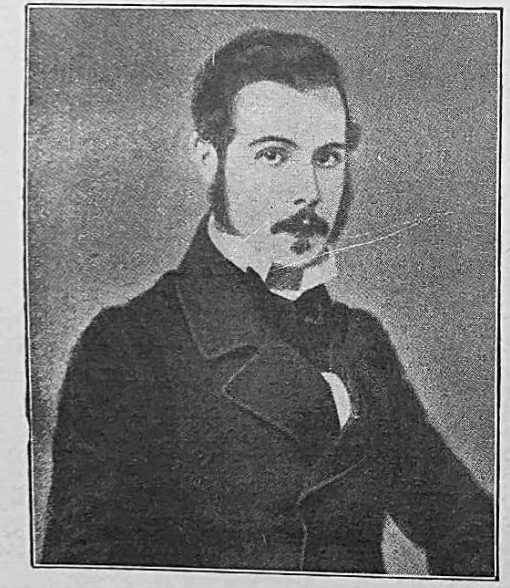
Od toga vremena, t. j. od polovine prošloga stoljeća, kročila je sintetska organska kemija gigantskim koracima naprijed. Zato je jasno izašla na vidjelo potreba, da se metode organske kemije i rezultati postignuti tim metodama obrađuju kao posebna nauka, koja je samo historijski, po svom imenu, vezana

za organizme, no koja ispituje, izgrađuje i razgrađuje organske spojeve svojim samostalnim putovima, bez obzira na organizme. Tim putom pošlo je za rukom organskoj kemiji toliko savladati prirodu, da je do danas proizvela mnogo veći broj organskih kemijskih individuuma, negoli što nam ih daje sama priroda. No u jednom smjeru nije ipak nadmašila prirodu, a to je, da se u vrlo veliku broju umjetnom sintezom priređenih organskih produkata još uvijek ne nalaze svi najznatniji organski spojevi, što ih nalazimo kao bitnu sastojinu žive protoplazme. To su naročito bjelančevine ili proteini. No organska kemija ne zastaje niti pred tim zadatkom. Još god. 1890. rekao je jedan od najvećih njezinih predstavnika, Emil Fischer, na svršetku svoje rasprave »Sinteze u grupi sladora«, ove riječi:

»Čini mi se, da organska sinteza, zahvaljujući sjajnim metodama, štono smo ih baštinili od starih majstora, ne treba uzmaknuti ni pred jednim produktom živoga organizma. Ona je u kratkom vremenskom razdoblju od 62 godine osvojila mokraćevinu, masti, mnoge kiseline, baze i boje biljnoga carstva, zatim mokraćnu kiselinu i sladore.« Kako ćemo poslije čuti, osobito u biokemiji, ona se upravo zaslugom Emila Fischera (umro 1919. god.), njegovom sintezom polipeptida, približila rješenju pitanja sinteze i samih proteina.

Poradi velikoga broja umjetnih produkata, što ih je sintetizovala organska kemija i što ih nema u prirodi, čuju se u novije vrijeme glasovi kemičara, da se organska kemijska sinteza odveć udaljila od prirode i od prirodnih produkata. U tom području čekaju je još uvijek mnogi neriješeni problemi. Glavni materijal biljnoga i životinjskog organizma nalazi se još uvijek izvan dohvata organske kemijske sinteze, pa se zato javlja uz bok metoda organske kemijske sinteze novi put za pripremu biokemijski znatnih organskih spojeva. Taj put možemo nazvati biokemijskom sintezom. Rezultate toga rada upoznaćemo u biokemiji. U organskoj kemiji promatraćemo sistematski grupe organskih spojeva na osnovi njihove strukture. Organska je kemija sistematski izgradila posebne svoje naučne metode analize i sinteze, koje se uvelike razlikuju od metoda, kojima izvodi svoje sinteze i analize živi

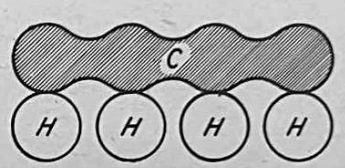
organizam. No uvijek treba imati u vidu, da organska kemija nije sama sebi svrha, nego da ona treba od svoje strane pridonositi obol za rješenje velikih tajni životnoga kemijskog zbivanja. Zbog toga u novije vrijeme organska kemija, kao i u svome početku, pristupa sve bliže i bliže u novom svom ruhu, snabdjevena svojim samostalnim oružjem, k biološkim naukama.

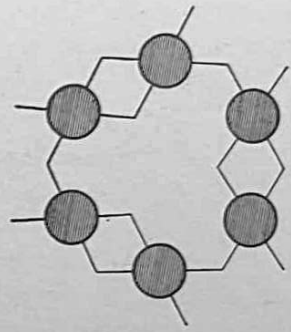


Slika 2. Archibald Scott Couper, jedan od prvih (god. 1858.), koji je uveo moderne strukturske formule organskih spojeva.

3. RAZDIOBA ORGANSKE KEMIJE. Organska kemija, kao samostalna nauka, razvrstava spojeve, što ih proučava, na osnovi njihove strukture. Nauka o strukturi organskih spojeva, počela se razvijati sredinom prošloga stoljeća. Osnovne misli te nauke iznio je mladi engleski kemičar Archibald Scott Couper, koji je poslije toga pao sasvim u zaborav, a izgradnja moderne strukturske kemije pripisuje se Augustu Kekuléu. Osnova organske strukturske kemije je četvorovaljanost ugljikova atoma i misao o vezanju pojedinih ugljikovih atoma u lance i prstene. Kekuléova predodžba o takvim lancima

i prstenima bila je prilično drastična i on ju je prikazivao ovakvim shematičnim slikama, koje nam prikazuju osnovni lančasti ugljikovodik metan i osnovni prstenasti ugljikovodik benzol:





Slika 3. Struktura metana od Kekuléa. Slika 4. Struktura benzola od Kekuléa.

Danas dijelimo čitavu organsku kemiju, s velikim brojem najrazličitijih organskih spojeva, u dvije glavne skupine. Prva su lančasti ili kateničnispojevi, koji počinju osnovnim lančastim ugljikovodikom metanom, a druga su skupina organskih spojeva prstenasti ili cikli čni spojevi, među kojima zauzima centralno mjesto benzol. U svakoj od tih skupina ima čitav niz skupova organskih spojeva prema sastavnim elementima i prema međusobnom njihovu vezu i to, bilo u zasićenom, bilo u nezasićenom obliku.

4. ORGANSKI SU SPOJEVI GRAĐENI OD MALENOGA BROJA ELEMENATA. Uz ugljik nalaze se u organskim spojevima još poglavito vodik, kisik i dušik. Zato ta četiri elementa nazivamo glavnim organogenim elementima. Ima tisuće i tisuće spojeva, u kojima se nalaze jedino ti elementi. Od njih nijesu građeni samo umjetni organski spojevi, nego i prirodni.

Usto ima u organskim spojevima još nekih elemenata, koji tako rekavši zamjenjuju ili supstituišu navedene glavne organogene elemente. Tako ima mjesto izvjesne količine vodika, halogenih elemenata, klora, broma i joda, a u nekim spojevima i fluora. Mjesto kisika nalazi se u nekim organskim spojevima njemu srodan elemenat sumpor. Takve spojeve

nazivamo obično tiospojevima. Napokon mjesto dušika može da bude u nekim grupama organskih spojeva, njemu srodnih elemenata, fosfora i arsena. Još ćemo spomenuti, da se mogu prirediti i takvi organski spojevi, u kojima se nalaze kovinski elementi, poglavito cinak, magnezij, aluminij i željezo.

Velika je većina organskih spojeva izgrađena jedino od četiri osnovna organogena elementa. Budući da su od njih građeni i prirodni organski spojevi, koji su bitna sastojina živih organizama, to je dakako ta pojava navratila na sebe pažnju prirodoslovnih filozofa. Oni su sebi postavili pitanje, kako je moguće, da samo nekoliko navedenih elemenata izgrađuje živa bića, koja se odlikuju vanredno velikom raznolikošću i po svojim oblicima i po svojim svojstvima, počevši od organizma, koji se sastoji od jedne jedine stanice, do komplikovanoga sklopa stanica i tkiva, što nam ga prikazuje čovječji organizam? Čini se, da nam ne preostaje drugo, nego da sebi pokušamo stvar predočiti ovom analogijom. Upravo onako, kako od osam osnovnih tonova u muzici nastaju nebrojene varijacije i melodije, jednako tako od nekoliko osnovnih organogenih elemenata nastaje, nesamo grandiozno šarenilo organizama, nego i vanredno veliko mnoštvo (oko 200.000) organskih spojeva, kakvih nema u prirodi.

5. KAKO ODREĐUJEMO POJEDINE ELEMENTE U ORGANSKIM SPOJEVIMA? Već po nekim općenitim spoljašnjim znakovima možemo raspoznati, imamo li posla s organskim ili s anorganskim kemijskim spojem. Glavni je znak taj, da se organski spojevi mijenjaju s promjenom temperature, t. j. oni relativno lako hlape, pougljuju, raspadaju se i gore. Uzmemo li na pr. u epruvetu nešto amilumova ili skrobova bijela praha, koji svojom spoljašnošću još ne pokazuje nikakva znaka, da je organski spoj, pa zagrijemo taj bijeli prah u epruveti, to će on brzo pocrnjeti od izlučena ugljika, t. j. pougljiti, a iz njega počeće izlaziti njegovi raspadajni produkti kao dim. Kad bismo ga počeli žariti, na pr. u porculanskom lončiću ili na komadiću platinskoga lima, to bi taj bijeli prah potpuno izgorio, pa ako je potpuno čist, ne bi ostavio nikakva pepela. Anorganski spo-

jevi rijetko se kada tako vladaju. Oborimo li na pr. iz vodene otopine modre galice lužinom modar talog, pa ga zagrijavamo, to će i on pocrnjeti, ali ne zato, što se iz njega izlučuje ugljik, nego zato, što je modri bakreni hidroksid prešao gubitkom vode u crni bakreni oksid. No to je kod anorganskih spojeva gotovo osamljena pojava, dok je pougljivanje organskih spojeva obična pojava.

Postupak, kojim ćemo se uvjeriti o prisustvu pojedinih elemenata u organskim spojevima, zove se elementarna organska analiza. Mi taj postupak izvodimo, bilo zato, da se uvjerimo samo o prisustvu izvjesnoga organogenoga elementa, bilo opet zbog toga — a to je mnogo znatnije — da saznamo kvantitetu ili količinu pojedinih organogenih elemenata u nekom organskom spoju. Zato dijelimo organsku kemijsku analizu na kvalitativni i na kvantitativni dio.

A) Kvalitativna organska elementarna analiza. Hoćemo li se uvjeriti o prisustvu ugljika u nekom organskom spoju, to izvodimo ovakav postupak, kojim ćemo se ujedno uvjeriti i o prisustvu vodika. Za taj postupak uzećemo dotičnu istraživanu tvar, pomiješaćemo je sa crnim bakrenim oksidom (CuO), najbolje u obliku zrnaca. Mješavinu saspemo u epruvetu od kalijeva teško taljiva stakla i zagrijavamo je. Crni bakreni oksid ima to svojstvo, da kod povišene temperature lako otpušta nascentan kisik. Taj kisik počeće razarati nazočni organski spoj, spajaće se s njegovim ugljikom u ugljični dioksid (CO_2), a s njegovim vodikom u vodu (H_2O). Zatvorimo epruvetu sada čepom, kroz koji ide zavinuta cijev u drugu epruvetu, u kojoj se nalazi bistra vodena otopina vapnene ili baritove vode, t. j. $Ca(OH)_2$ ili $Ba(OH)_2$, to će se od ugljičnoga dioksida jedna i druga voda zamutiti. Iz vodene otopine navedenih hidroksida oboriće se netopljivi kalcijev dotično barijev karbonat ($CaCO_3$ ili $BaCO_3$). Promatramo li dalje tačno gornji dio naše epruvete, koju zagrijavamo, i odvodnu cjevčicu, to ćemo na njima moći razbrati sasvim lijepo kapljice vode, premda su i sama istraživana organska tvar i bakreni oksid bili prije pokušaja posve suhi. Time je dokazano prisustvo ugljika i vodika u dotičnom organskom spoju; voda nastala je iz vodika.

Za direktan dokaz nazočnosti kisika nemamo zgodne metode. Zato njegovo prisustvo uglavljujemo indirektno, t. j. kad izvršimo kvantitativnu elementarnu organsku analizu, onda razbiramo, koliko postotaka otpada na pojedine elemente u dotičnom spoju. Zbroj svih postotaka treba da iznosi 100. Bude li taj zbroj vidljivo manji od 100 tako, da razlika apsolutno ne potječe od pogrešaka kod kvantitativne analize, onda taj broj postotaka otpada na kisik.

Elemenat d u š i k poznajemo u organskim spojevima poglavito ovim reakcijama: Organska tvar, koja ima u sebi dušika, zagrijavana i zapaljena često razvija dim, koji se odlikuje posebnim mirisom, što ga osjećamo kod gorenja perja, vune, četine, kopita itd. Upravo u tim tjelesima i ima organski vezana dušika, koji onda kod njihova raspadanja prelazi u u produkte posebnoga n e u g o d n o g mirisa. Zatim možemo odrediti prisustvo dušika u nekom organskom spoju tako, da taj dušik pretvorimo u a m o n i j a k. To ćemo na pr. polučiti tako, da organsku tvar pomiješamo s natronovim vapnom, t. j. smjesom natrijeva hidroksida i žežena vapna. Saspemo li takvu mješavinu u epruvetu od teško taljiva stakla, pa je onda dobro zagrijavamo, to će u onom slučaju, kad ima u dotičnom organskom spoju dušika, izlaziti na otvor epruvete amonijak. Poznajemo ga po mirisu, ili još bolje po tom, što njegove pare, kad dođu na hartiju za filtrovanje, koja je nakvašena vodenom otopinom merkuronitrata [$Hg_2(NO_3)_2$] izazivaju crnu mrlju. Napokon nazočnost dušika dokazujemo vrlo tačno tako, da organsku tvar stavimo u epruvetu uz dodatak elementarnoga kalija. Grijanjem epruvete kalij će kod povišene temperature razoriti organsku tvar, a onda izgorjeti. No kod toga će vezati za sebe ugljik i dušik iz organske tvari, t. j. prijeći će u c i j a n k a l i j (KCN). Razbijemo li takvu epruvetu u čaši destilovane vode, a onda tekućinu profiltrujemo, filtrat kuhamo s ferosulfatom ($FeSO_4$), zatim ga zakiselimo solnom kiselinom i dodamo ferinklorida ($FeCl_3$), to će u nazočnosti cijankalija, t. j. u nazočnosti dušika u izlaznom organskom spoju, nastati talog, dotično boja b e r l i n s k o g a m o d r i l a.

Prisustvo h a l o g e n i h e l e m e n a t a u organskim spojevima dokazujemo vrlo osjetljivom reakcijom po B e i l s t e i n u.

Ona se sastoji u tomu, da se stavi dobro ižarena bakrena žica, koja nikako ne može da oboji bezbojan plinski plamen, u dotičnu organsku tvar i nakon toga opet u bezbojan plinski plamen. Ima li u istraživanom organskom spoju k l o r a, to će se plamen obojati intenzivno z e l e n o, a ima li b r o m a i j o d a, većma m o d r i k a s t o. Tako saznajemo, dakako, prisustvo halogenih elemenata onda, kad nam je istraživana organska tvar potpuno čista, t. j. kad nema u njoj nikakvih zaostataka halogenih spojeva, na pr. kuhinjske soli ili nešto malo solne kiseline. Zato je B e i l s t e i n o v a reakcija znatnija po negativnom svom rezultatu, jer smo tada potpuno sigurni, da nema u dotičnoj tvari halogenih elemenata!

Kvalitativno istražujemo prisustvo halogenih elemenata i tako, da organsku tvar razorimo žarenjem spomoću žežena vapna. Ima li u organskoj tvari halogenih elemenata, oni će se vezati za kalcij, t. j. nastaće kalcijev klorid, dotično bromid ili jodid. Budući da se ti spojevi u vodi tope, to ćemo ižarenu masu pomiješati s destilovanom vodom, tekućinu profiltrovati i u filtratu kušati srebrnim nitratom, da li ima nazočnih klorovih, dotično bromovih i jodovih ionata, kako to obično radimo u analitskoj kemiji.

Napokon, kod mnogih, osobito prirodnih organskih spojeva, nastojimo se uvjeriti, da li ima u njima vezana s u m p o r a, dotično f o s f o r a. Sumpor se nalazi u organskim spojevima obično kao sulfidski sumpor, t. j. kao dvovaljani elemenat. Fosfor je pak, osobito u prirodnim organskim spojevima, zastupan ponajvećma kao preostatak ortofosforne kiseline.

Da dokažemo prisustvo obaju tih elemenata, najzgodnije je dotičnu organsku tvar izmiješati u porculanskom lončiću sa čistom sodom i salitrom. Zatim treba mješavinu u lončiću žarenjem rastaliti. Kada se rastaljena masa ohladi, treba je otopiti u vodi, i onda u toj vodenoj otopini izvesti reakciju na s u m p o r n u, dotično f o s f o r n u k i s e l i n u. Dok smo naime organsku tvar talili sa sodom i salitrom, ona se utjecajem salitre razorila i kod toga je sumpor zbog oksidacijskoga utjecaja salitre prešao u sumpornu kiselinu, koja se vezala za na-

trij iz sode, i tako prešla u topljivi natrijev sulfat. Jednako se tako i fosforna kiselina iz razorene organske tvari vezala za natrij iz sode u natrijev fosfat, koji je također u vodi topljiv. Zato možemo u tako priređenoj bistroj vodenoj otopini dokazati nazočnost sumporne kiseline tako, da tu vodenu otopinu zakiselimo solnom kiselinom, a nakon toga oborimo sumpornu kiselinu barijevim kloridom kao u vodi netopljiv barijev sulfat.

Na fosfornu kiselinu pak reagujemo najzgodnije tako, da navedenom filtratu dodamo u obilju dušične kiseline i amonijeva molibdenata, pa će nam se uza slabo zagrijavanje oboriti karakterističan žuti talog kompleksne soli ovoga sastava:

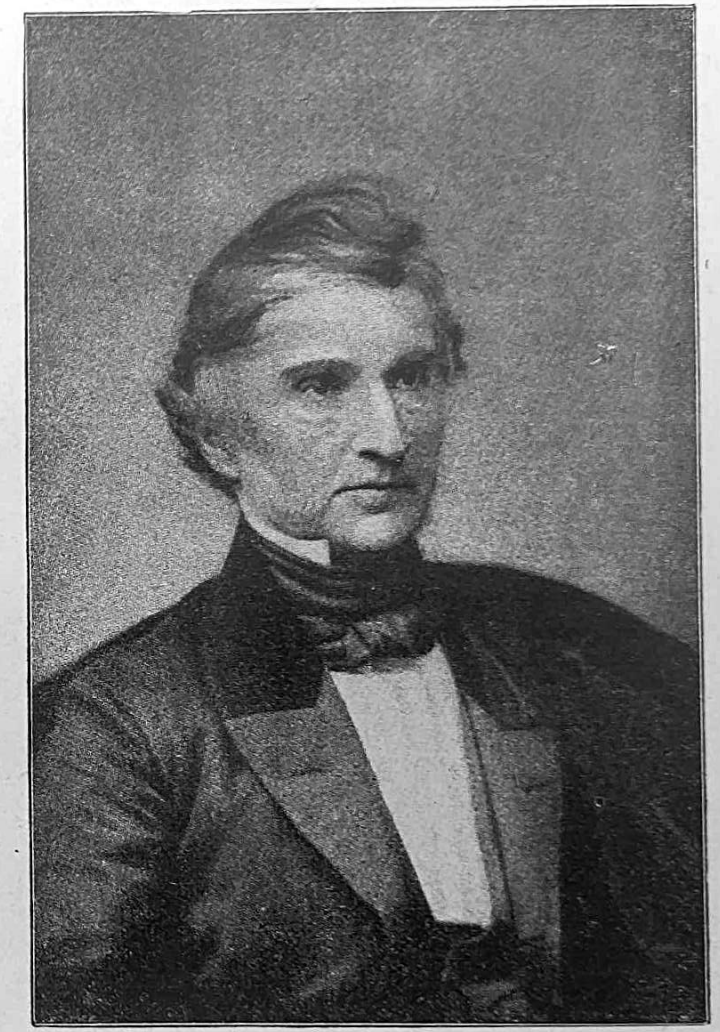
$$(NH_4)_3PO_4 . 12\ MoO_3 . 6\ H_2O$$

Time smo kvalitativno dokazali najznatnije i najobičnije organogene elemente.

B) Kvantitativna organska elementarna analiza. Kada smo se uvjerili o prisustvu pojedinih organogenih elemenata u nekom organskom spoju, valja, za potpuno upoznanje toga spoja, odrediti pojedine elemente i kvantitativno, t. j. saznati, s koliko je postotaka pojedini elemenat zastupan u tom spoju. Razumije se samo po sebi, da takva kvantitativna elementarna analiza ima, kod proučavanja nekoga organskoga kemijskoga individuuma, samo onda smisla, ako zaista imademo dotični organski spoj u čistu stanju. U tehničke i druge praktične svrhe određujemo u organskim smjesama, na pr. u uglju, prirodnom đubretu, mesu, urinu itd., također istim metodama količinu, na pr. ugljika ili dušika. No u naučne svrhe treba da imamo, u ponajviše slučajeva, potpuno čist kemijski individuum.

Metode za kvantitativnu organsku elementarnu analizu uglavnom su podijeljene prema elementima, koje određujemo. Tako na pr. imamo posebnu metodu za određenje ugljika i vodika, a posebne za određenje dušika. Tim metodama obuhvaćeni su glavni organogeni elementi, pa ćemo zato u prvom redu njih upoznati.

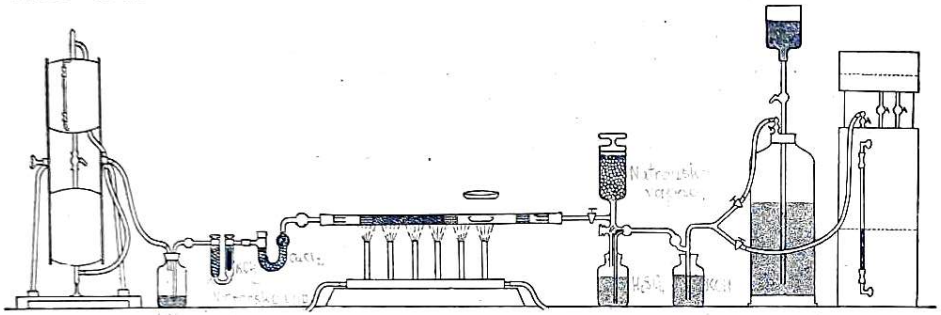
a) Kvantitativno određenje ugljika i vodika. Metoda za to određenje osnovana je na istom principu kao i kod kvali-



Slika 5. Justus Liebig, osnivač organske analize.

tativnoga određenja ugljika i vodika, a za samo kvantitativno određenje udešena je još od osnivača organske kemije, Liebiga. Ona se sastoji u tome, da se ugljik i vodik iz istraživanog organskog spoja, i to iz točno poznate njegove količine, oksidacijom pretvore u ugljični dioksid (CO_2) i

vodu (H_2O), a ti produkti treba da se potpuno svaki za sebe kvantitativno uhvate i odvagnu. Aparatura za to može da bude različno udešena, a mi ćemo je prikazati prema našoj slici, na kojoj je uglavnom onakav raspored aparata, kojima se služimo u našem zavodu.



Slika 6. Aparatura za kvantitativno odredenje ugljika i vodika.

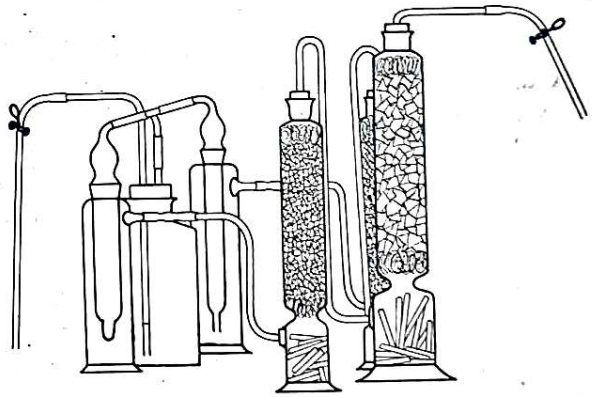
U centru te slike vidimo cijev, koja je obično duga 80 cm i načinjena je od teško taljiva kalijeva stakla. U njoj vrši se sama oksidacija istraživanoga organskog spoja kod povišene temperature. Zato takva cijev leži u posebnoj peći za spaljivanje organske tvari, koja se zagrijava, bilo gorenjem rasvjetnoga plina, bilo električnom strujom. Odvagnuta količina organske tvari nalazi se u čamčiću od porculana, ili još bolje, od platine, a što potpunije sagorijevanje organske tvari postizava se u jednu ruku time, da za vrijeme spaljivanja puštamo kroz cijev za spaljivanje kisik, a ujedno se u cijevi nalazi zrnasti bakreni oksid (CuO), koji kod povišene temperature otpušta kisik u nascentnu stanju i tako dovršava samo spaljivanje.

Izvođenje jedne takve elementarne kvantitativne analize zahtijeva relativno dosta dugo vremena, a za to izvođenje potrebna je izvjesna vještina i pažnja, da zaista cijela aparatura može poslužiti svojoj svrsi. A ta je, da organska tvar potpuno izgori u ugljični dioksid i vodu, zatim, da se tako dobivena količina ugljičnoga dioksida i vode, s obzirom na spoljašnje utjecaje, niti ne umanji niti ne poveća, nego da se samo onaj ugljični dioksid i ona vodena para uhvate u posebnim aparatima, u kojima se onda na svršetku analize

tačno odvagnu analitskom vagom. Ta pažnja potrebna je poradi toga, što uzduh u cijevi za spaljivanje, zatim kisik, dotično uzduh, što struji za vrijeme spaljivanja kroz cijev, mogu sa sobom donijeti izvjesnu količinu vodene pare i ugljičnoga dioksida. Jednako tako, ako čepovi na samoj cijevi, a također i na aparatićima za hvatanje ugljičnoga dioksida i vodene pare dobro ne zatvaraju, može se dogoditi, da dođe do gubitka ugljičnoga dioksida, dotično vodene pare. Zato vidimo na desnoj strani naše slike ponajprije dva gazometra, jedan u kojemu se nalazi kisik, drugi u kojemu se nalazi uzduh. Iz njih istiskujemo, prema potrebi, kisik, dotično uzduh, vodom. Poradi toga vidimo, da su između gazometara i cijevi za spaljivanje uklopljeni aparati, kojima pripada u zadatak, u jednu ruku iz navedenih plinova, prelaženjem kroz njih, zaustaviti sav ugljični dioksid, a u drugu ruku, svu vodenu paru. Zato je prvi aparat napunjen do ¾ otopinom jake lužine. U toj lužini zaostaće sav ugljični dioksid zbog ove reakcije:

$$2\ KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Drugi aparat sastoji se od donjeg i gornjeg dijela, a ispunjen je, u donjem dijelu, koncentrovanom sumpornom kiselinom, a u gornjem, zrnastom mješavinom krute



Slika 7. Posebna aparatura za sušenje plinova.

i suhe natrijeve lužine i žežena vapna. Ta se mješavina zove natronovo vapno. Plinovi dakle, kada su se očistili po-

sve od ugljičnoga dioksida, dolaze još u kontakt s koncentrovanom sumpornom kiselinom, koja će upiti u sebe svu vodenu paru, i s natronovim vapnom, u kojem će zaostati i posljednji preostatak ugljičnoga dvokisa i vodene pare. Zato će sada oni ući u cijev za spaljivanje kao potpuno suhi kisik, dotično potpuno suhi uzduh, bez i najmanje količine ugljičnoga dvokisa. Na početku cijevi iza čepa, koji dobro zatvara, nalazi se ca. 12 cm duga Cu-spirala, a iza nje je prostor, u koji dolazi platinski čamčić za spaljivanje. Nakon toga ima nešto azbesta, a onda je skoro preko polovice ostatka cijevi krupno zrnasti bakreni oksid, koji je prije kraja cijevi također zaštićen uloškom od azbesta.

Na drugom kraju cijevi nalazi se, utaknut kroz čep, koji dobro zatvara, najprije aparat za hvatanje vodene pare. Taj aparat ima oblik slova U i ispunjen je zrnastim bezvodnim kalcijevim kloridom ($CaCl_2$). Na nj se nastavlja, pripojen komadićem kaučukove cijevi, koja treba dobro da zatvara, poseban aparatić za hvatanje ugljičnoga dioksida nazvan po osnivaču toga postupka Liebigov »kali-aparat«. Kako na našoj slici vidimo, i on može da ima oblik slova U, pa je u jednom svom kraku udešen tako, da plinovi, što kroza nj putuju, dolaze lako u kontakt s otopinom jake kalijeve lužine. T. j. u tom aparatiću treba da se potpuno uhvati onaj ugljični dioksid, koji je nastao spaljivanjem organske tvari. Drugi krak toga aparatića ispunjen je zrnastim natronovim vapnom. Naposljetku iz toga U-aparatića vodi cijev u jednu posudu, koja ima pri dnu nešto sumporne kiseline, a iz nje odilazi odvodna cijev u posebnu aparaturu (aspirator), kojoj pripada u zadatak, da jednomjerno siše plinove kroz sve tako složene aparate, što ih na našoj slici vidimo.

Samo određenje ugljika i vodika tom aparaturom započinje tako, da cijev za spaljivanje napunimo, kako je naznačeno — ali bez čamčića i odvagnute tvari — i onda kroz nju najprije sišemo suhi i od ugljičnog dioksida očišćeni uzduh. Za to vrijeme nijesu još pripojeni odvagnuti U-aparati, u kojima ćemo hvatati vodenu paru i ugljični dioksid iz sagorjele odvagnute organske tvari. Kad je tako cijev sasvim riješena

vlage i ugljičnoga dioksida, pripojimo odvagnute U-aparate, stavimo u cijev čamčić s tvari i sišemo kroz čitavu aparaturu neprestano suhi uzduh. Zatim počnemo zagrijavati cijev za spaljivanje, i to, najprije na onome mjestu, gdje se nalazi bakreni oksid (CuO). Onda prijeđemo na zagrijavanje Cu-spirale te napokon platinskoga čamčića, u kojem se nalazi odvagnuta organska tvar. Ona počinje sagorijevati, a da to sagorijevanje može ići sve do posljednje čestice ugljika, sišemo sada kroz cijev i kroz čitavu aparaturu suhi i od ugljičnoga dioksida potpuno oslobođeni kisik iz gazometra na desnoj strani naše slike tako dugo, dok u užarenoj cijevi nije sagorijevanje dovršeno. Uloga bakrenoga oksida (CuO) jeste u tome, da on već od početka razaranja organske tvari, kad se iz nje počnu oslobađati prvi plinski produkti, te plinske produkte spomoću nascentnoga kisika potpuno razori u vodenu paru i ugljični dioksid. Zato se i počinje spaljivanje žarenjem bakrenoga oksida!

Iz organske tvari, koja je tako posve izgorjela, prešao je sav ugljik u ugljični dioksid, a vodik u vodenu paru. Vodena para treba da se zaustavi potpuno, i jedino ona, u klorkalcijevoj U-cijevi, a ugljični dioksid u aparatiću iza nje, u kojem se nalazi otopina jake kalijeve lužine. Oba ta aparatića treba, nakon dovršenoga sagorijevanja, skinuti, brzo na krajevima začepiti i onda ohlađene nanovo tačno odvagnuti. Prirast težine u klorkalcijevu aparatu jeste količina vode, dobivene iz odvagnute spaljene organske tvari, a prirast težine u Liebigovu kali-aparatu je količina ugljičnoga dioksida, dobivenoga iz iste organske tvari.

Nađemo li prije, već kod kvalitativne analize, da istraživana organska tvar ima u sebi i dušika, ili eventualno halogenih elemenata, to treba kod analize i određenja ugljika i vodika, o tim komponentama voditi računa. Dušik iz organske tvari prešao bi kod naprijed navedene procedure u dušikov oksid. Ti oksidi došli bi do Liebigova kali-aparata i ondje zaostali, i tako poremetili količinu ugljičnoga dioksida. Da se to ne dogodi, stavlja se u takvu slučaju u cijev za spaljivanje, i to pri onom kraju, gdje se nastavljaju U-aparati, čista bakrena spirala. U

užarenu stanju veže ona za sebe kisik iz dušikovih oksida, a elementarni dušik ne zaustavlja se u U-aparatima.

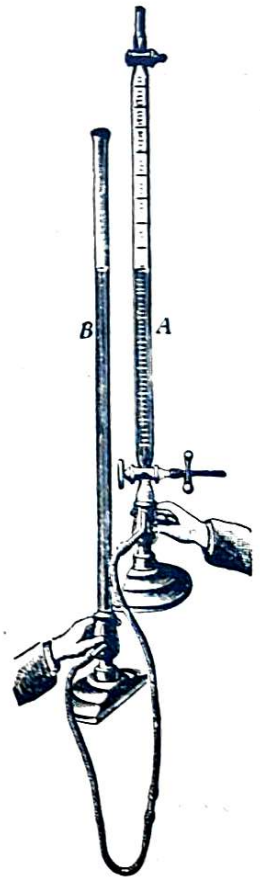
Ima li u organskoj tvari halogenih elemenata, onda se kod spaljivanja možemo poslužiti u tu svrhu, da oni ne dođu u U-aparate, također čistom bakrenom spiralom, ili još bolje srebrnom spiralom, koja se nalazi na istome mjestu, i koja onda veže za sebe halogene elemente zbog velike afinitete srebra spram halogenih elemenata.

Još ćemo za nadopunu prikazanoga postupka kvantitativne elementarne analize ugljika i vodika spomenuti, da je katkada potrebno, i to kod organskih tvari, koje se teško razaraju, uzeti takva oksidacijska sredstva, koja su jača od bakrenoga oksida. U tu svrhu služimo se uspješno kalijevim dikromatom. Dalje ćemo spomenuti, da se prikazana metoda u novije vrijeme izvodi, osobito u fiziološkim i medicinskim laboratorijima tako, da je za svako određenje dovoljna relativno malena količina organske tvari. Takva se metoda naziva onda mikroanalizom, a u život ju je uveo F. Pregl. U našem zavodu imamo također potpuno uređenje za mikroanalizu; kod takvog uređaja vrši jedan od glavnih zadataka mikrovaga od Kuhlmanna.

b) Kvantitativno određenje dušika. Za takvo određivanje služe danas dvije metode, od kojih jedna potječe još od Dumasa, a druga od Kjeldahla (1883. god.).

Dumasova metoda za kvantitativno određenje dušika može se izvršiti istom aparaturom, koja je prikazana na našoj slici kod metode određenja ugljika i vodika. Tek je potrebno izvesti ove promjene: Budući da kod te metode sagorijevamo organsku tvar, koja sadrži u sebi dušika tako, da njezin dušik prijeđe u elementarnu formu (N_2), to, dakako, ne smije cijev za spaljivanje biti ispunjena uzduhom, nego je potrebno, da prije spaljivanja i za vrijeme spaljivanja struji kroz tu cijev drugi plin. Već je Dumas za to upotrebio ugljični dioksid. On je vršio spaljivanje u cijevi, koja je bila na jednom kraju zatvorena, a pri tom kraju ispunjena magnezijevim karbonatom ($MgCO_3$). Žarenjem toga karbonata oslobađa se ugljični dioksid, i on onda istjera uzduh iz cijevi, a nakon toga, kad sagori

organska tvar — i opet uz pomoć bakrenoga oksida — istjera i iz nje i kod sagorijevanja oslobođeni elementarni dušik (N_2) i dotjera ga u posebnu spravu za mjerenje njegova voluma. Kao takvu spravu upotrebio je Dumas kalibrovanu cijev, na jednom kraju zataljenu, do polovine ispunjenu živom, nad kojom se nalazio sloj otopine jake kalijeve lužine. Ta cijev uronjena je okomito u pneumatsku vanu, napunjenu također živom. Pod tu cijev dolazila je odvodna cijev iz cijevi za spaljivanje, kojom je ugljični dioksid tjerao elementarni dušik iz organske tvari. Ugljični dioksid zaustavio se u lužini, a elementarni dušik sakupio se nad lužinom u kalibrovanoj cijevi. Nakon toga, kad je sagorijevanje izvršeno, trebalo je prenijeti kalibrovanu cijev, ozdo dobro začepljenu prstom, iz pneumatske vane u veliki cilindar ispunjen vodom. Živa i lužina iscure u vodu, a dušik, kao plin, zaostane sada nad vodom, koja je prodrla u cijev na mjesto žive i lužine. Treba sada izravnati nivo vode u cilindru i u cijevi i očitati onaj volum na kalibrovanoj cijevi, što ga sada zauzima elementarni dušik (N_2). Kod toga treba voditi računa o temperaturi i o tlaku, kao i o tenziji vodene pare u kalibrovanoj cijevi kod te temperature.



Slika 8. Azotometar.

Prema uređaju aparata, što ih pokazuje naša slika za određenje ugljika i vodika, potrebno je za određenje dušika, na mjesto svih aparata na desnoj strani, postaviti aparat za produkciju ugljičnoga dioksida, najbolje Kippov aparat, u kojem se nalaze čisti komadi mramora i čista solna kiselina. Odvodna cijev iz Kippova aparata uvede se kroz čep, koji dobro zatvara, u cijev za spaljivanje, koja je analogno ispunjena, kako je to i

kod određenja ugljika i vodika. Na lijevoj pak strani nastavlja se mjesto svih drugih aparata, aparat, što ga zovemo a z o t o m e t a r, i što nam ga posebno prikazuje naša slika. U tom aparatu hvata se nad živom i lužinom žarenjem iz organske supstance istjerani elementarni dušik (N_2). Kako nam naša slika azotometra pokazuje, možemo direktno očitati volum dobivenoga dušika tako, da izravnamo spoljašnji i unutarnji tlak, pa onda zabilježimo tačno tlak, što nam ga pokazuje jedan valjani barometar, koji se nalazi u istoj sobi, i temperaturu, koja vlada u toj sobi.

Neka smo, na pr. za naše određenje dušika u jednoj organskoj tvari, uzeli 0,2218 g organske tvari i radeći, kako je naprijed rečeno, dobili 17,4 ccm dušika kod tlaka od 762 mm žive i kod temperature od + 6° C. To ćemo onda izračunati količinu dušika u toj tvari iz ovoga razmjera:

1 ccm N_2 - - - 0° C - - - 760 mm Hg - - - 1,2562 mg
17,4 ccm N_2 - - - 6° C - - - 762 mm Hg - - - x
x = 21,25 mg ili 0,02125 g

dotično u postocima:

0,2218 : 0,02125 = 100 : x
x = 9,58%

To je procenat dušika u analizovanoj tvari!

Druga metoda za određenje dušika mnogo se upotrebljava u fiziološkim i medicinskim kemijskim laboratorijima, zatim u laboratorijima za ispitivanje hrane itd., a potječe od danskog kemičara K j e l d a h l a (god. 1883.). Ta metoda, i za nju potrebna aparatura, kao i rad njome, prikazana je potanko u trećoj knjizi naše Kemije kod analize mokraće. Zato ćemo na ovome mjestu prikazati samo princip te metode.

Dušik, vezan u organskom nekom spoju ili u mješavini organskih spojeva, koji se podvrgavaju analizi po K j e l d a h l u, bude pretvoren u amonijak (NH_3). To se vrši razaranjem organske tvari spomoću koncentrovane sumporne kiseline. Zato se oslobođeni amonijak veže za tu sumpornu kiselinu prema jednadžbi:

$$2\ NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Sumporna kiselina utječe kod toga uz zagrijavanje oksidacijski, t. j. gubi kisik i prelazi u sumporastu kiselinu. Budući da sumpornu kiselinu i organsku tvar treba kod toga zagrijavati (u boci s dugačkim vratom), to na grlo boce izlazi sumporni dioksid iz sumporaste kiseline i ugljični dioksid, što je nastao iz ugljika organske tvari. Kao katalizatori za što brže dovršenje te reakcije služe bakreni ili živin oksid ili bakreni sulfat.

Kad tako potpuno prijeđe sav dušik iz odvagnute količine organske tvari u amonijev sulfat, pristupamo k poslu, kod kojega iz amonijeva sulfata istisnemo dušik u obliku plinskoga amonijaka. To postizavamo tako, da preostatak iz tikvice s dugim grlom prenesemo kvantitativno u bocu za destilovanje, u koju nalijemo toliku količinu natrijeve lužine, da može dokraja izvesti ovu reakciju:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH = 2\ NH_3 + Na_2SO_4 + 2\ HOH$$

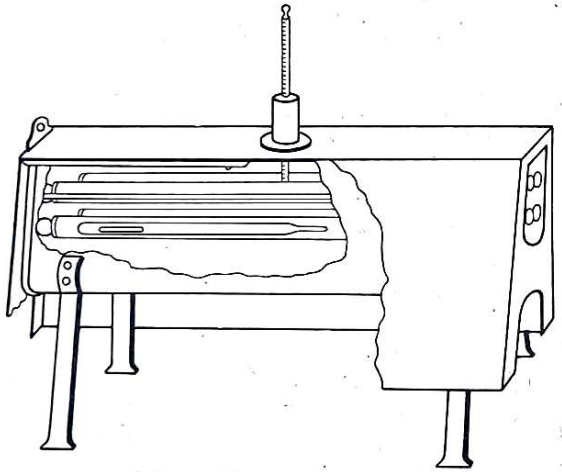
Amonijak (NH_3) treba predestilovati u predlošku, u kojoj se nalazi kiselina poznate koncentracije, na pr. decinormalna sumporna kiselina (n/10 H_2SO_4). Amonijak neutralizovaće sumpornu kiselinu, ona će zbog toga izgubiti na koncentraciji, a budući da znamo, koliki smo je volum uzeli (na pr. 20 ccm), to ćemo titracijom s jednako normalnom natrijevom lužinom (n/10 NaOH) moći saznati gubitak grammolekula sumporne kiseline. Svaka molekula sumporne kiseline veže za sebe prema naprijed napisanoj jednadžbi dvije molekule amonijaka. Imajući sve to u vidu možemo postotke dušika izračunati ovako:

$$N\ \% = \frac{\text{potrošeni ccm n/10 } H_2SO_4 \times 14}{100 \times \text{tvar u g}}$$

K j e l d a h l o v a metoda mnogo se upotrebljava za određenje dušika, osobito u prirodnim organskim spojevima i smjesama. No treba istaći, da njome možemo uglavnom odrediti samo t. zv. amonijakov dušik u organskim spojevima, dok za određenje nitratnoga dušika, daklè za određenje dušika, na pr. u nitrospojevima i azospojevima, ona se ne može upotrebiti.

Tako smo upoznali glavne metode za kvantitativno određenje ugljika, vodika i dušika. Kako smo već spomenuli, kisik u organskim spojevima ne možemo kvantitativno odrediti direktno, nego indirektno, t. j. iz podataka kvantitativne analize s obzirom na ostale elemente, kako ćemo to vidjeti kod proračunavanja analize.

Prije toga istaknućemo, da se halogeni elementi, t. j. klor, dotično brom i jod, najzgodnije kvantitativno određuju u Cariusovoj peći, što nam je prikazuje naša slika. U tu svrhu



Slika 9. Cariusova peć.

stavljamo odvagnutu količinu organske tvari, u kojoj smo najprije kvalitativno saznali, da ima na pr. klora, u jaku staklenu cijev, u koju nalijemo još i dimljive dušične kiseline i stavimo komadić krutoga srebrnoga nitrata ($AgNO_3$). Nakon toga zatalimo tu cijev, koja je povrh toga od teško taljiva stakla, pa je zato u svrhu zataljivanja na otvorenu kraju sužena. Tako zataljenu cijev stavimo onda u široku i čvrstu cijev od kovana željeza. Kada smo u nju stavili staklenu cijev, treba je dobro zatvoriti poklopcem, koji se može navući kao vijak. Jedna takva cijev, ili više njih, polože se horizontalno u Cariusovu peć, gdje se zagrijavaju tako, da dušična kiselina razori organsku tvar, klor iz nje veže se za srebro iz srebrnoga nitrata u netopljivi srebrni klorid (AgCl). Nakon dovršene reakcije treba iz cijevi

sabrati sav srebrni klorid tako, da ga možemo tačno odvagnuti. Čitavo uređenje Cariusove peći ide poglavito zatim, da okolina bude zaštićena, rasprsne li se staklena cijev kod povišene temperature. U toj peći možemo analogno izvesti i kvantitativno određenje još i ostalih organogenih elemenata, naročito fosfora i sumpora.

6. ČEMU SLUŽE PODACI KVANTITATIVNE ELEMENTARNE ORGANSKE ANALIZE? Kako smo već spomenuli, kvantitativna elementarna organska analiza služi nam, bilo u praktične, bilo u teorijske, naučne svrhe. Na osnovi takve analize, možemo na pr. izračunati kalorijsku vrijednost nekoga uglja, zatim po količini dušika približnu hranljivu vrijednost neke hrane biljnoga ili životinjskog podrijetla itd. Kod toga iskazujemo rezultate analize za pojedine elemente u postocima.

No u vrlo mnogo slučajeva treba da nam rezultati analize posluže u naučne svrhe, t. j. da spomoću njih dođemo do molekulske i atomske formule dotičnoga organskoga kemijskog individuuma. Kako dolazimo do toga prikazaćemo u nekoliko primjera:

Neka smo analizujući jednu organsku tvar kvalitativno našli u njoj samo ugljik i vodik. Nakon toga pokazala nam je kvantitativna analiza procentni sastav. Taj smo izračunali tako, da smo stavili u razmjer količinu analizom dobivenoga ugljičnoga dioksida, dotično vode, i time dobili količine ugljika i vodika spram količine ugljika, dotično vodika u njima, pa smo proračunali u postotke prema odvagnutoj količini za analizu upotrebljene organske tvari:

$$C\% = \frac{\text{nađena kol. } CO_2 \times 3 \times 100}{\text{kol. org. tvari} \times 11}$$

$$H\% = \frac{\text{nađena kol. } H_2O \times 1 \times 100}{\text{kol. org. tvari} \times 9}$$

Zbrojimo li tako dobivene postotke dobićemo, na pr.:

$$\begin{aligned} C &= 39{,}78\% \\ H &= 6{,}79\% \\ \hline & 46{,}57\% \end{aligned}$$

Iz toga zbroja razbiramo, da naša organska tvar nije građena samo od ugljika i vodika. Budući da kvalitativnom analizom nijesmo našli ni jedan drugi organogeni elemenat, to nam ne preostaje drugo, nego da zaključimo, da preostatak u analizovanoj tvari otpada na kisik i to:

$$\begin{array}{r} 100{,}00 \\ -\ 46{,}57 \\ \hline 53{,}43\% = O \end{array}$$

Tako smo dobili postotke za sva tri elementa, koji izgrađuju molekulu toga organskog spoja. Da možemo napisati njegovu formulu, treba najprije naći, kako se navedeni postoci odnose međusobno podijeljeni atomskim težinama sastavnih elemenata. Tako ćemo dobiti brojeve, koji nam reprezentuju atomske količine pojedinih elemenata u našemu spoju, a to su za ugljik: $= \frac{39{,}78}{12} = 3{,}315$, za vodik $= \frac{6{,}79}{1} = 6{,}79$, za kisik $= \frac{53{,}43}{16} = 3{,}34$. Svešćemo tako dobivene omjerne brojeve na najprostiji omjer tako, da ih sve podijelimo najmanjim omjernim brojem, a to je 3,315. Dobićemo za ugljik 1, za vodik 2,048, a za kisik 1.008. Pogledamo li dobro te brojeve, to vidimo, da su brojevi za vodik i kisik vrlo blizu cijelim brojevima. Budući da se elementi međusobno združuju u kemijske spojeve samo cijelim svojim atomima, to bi najprostiji omjer ugljikovih, vodikovih i kisikovih atoma prema gornjim brojevima odgovarao formuli:

$$CH_2O$$

Nastaje pitanje, da li je to zaista formula one organske tvari, koju smo kemijski analizovali. Formula nekoga kemijskog individuuma treba da sadržava toliko atoma pojedinih elemenata, koliko ih se nalazi u jednoj molekuli, t. j. treba da odgovara njegovoj molekulskoj težini. Zato je zadatak organskoga kemičara, da uz kvantitativnu elementarnu analizu i navedeno izračunavanje, odredi tačno još **molekulsku težinu** istraživane organske tvari. Kad bismo to načinili na pr. kod naše supstance, to bismo se mogli poslužiti metodom određenja

molekulske težine iz gustoće pare. Naša je tvar tekućina, i kad bismo joj odredili vrelište, našli bismo da vrije kod 118°. Može se dakle lako pretvoriti u paru, i kad bismo po jednoj od nama poznatih metoda za određenje gustoće pare odredili gustoću para, dobili bismo broj 30. Pomnožimo li taj broj s 2, dobijemo molekulsku težinu našega organskog spoja! Poredimo li taj broj s naprijed napisanom najprostijom formulom ($CH_2O = 30$), to razbiramo, da je faktična molekulska težina dva puta veća od one, koja pripada toj formuli. Iz toga neminovno slijedi, da i faktična molekulsko atomska formula treba da bude dva puta veća od gornje, a to je $C_2H_4O_2$. Time smo na osnovi **dvaju** znatnih poslova, i to elementarne analize i određenja molekulske težine, došli do **empirijske formule** dotičnoga organskog kemijskog individuuma. Za proučavanje organskih spojeva potrebno je takvo istraživanje nastaviti u daljnim smjerovima tako, da možemo napisati, osim empirijske, još i **strukturnu** formulu. Kad su taj posao organski kemičari izveli, došli su do ovog rezultata za našu organsku tvar:

$$C_2H_4O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

T. j. naša supstanca je jedna od najobičnijih organskih kiselina, a to je **octena kiselina**.

U jednoj drugoj prilici našli smo na pr. kvalitativnom elementarnom analizom uz ugljik i vodik još i dušik. I to dušik, određen po **Dumasu** iznosi upravo onoliko, koliko smo naprijed kod te metode izračunali, t. j. 9,58%. Ugljik i vodik odredili smo također po nama poznatoj metodi, i iz rezultata analize izračunali ovaj postotni sastav:

$$\begin{array}{rr} C\ \ldots & 65{,}00\% \\ H\ \ldots & 3{,}51\% \\ N\ \ldots & 9{,}58\% \\ \hline & 78{,}09\% \end{array}$$

Ovdje također vidimo, da zbroj postotaka iznosi znatno ispod 100, t. j. da se u istraživanoj organskoj tvari nalazi još i kisik. Kisika ima 100 — 78,09 = 21,91%. Razdijelimo li sada postotke pojedinih elemenata s njihovim atomskim težinama, to ćemo dobiti: za ugljik = 5,42, za vodik = 5,51, za kisik = 1,37 i za dušik = 0.68. Hoćemo li ove omjerne brojeve svesti na prostiji oblik, to ćemo ih podijeliti najmanjim od njih, t. j. s 0,68. Onda ćemo dobiti za ugljik = 7,9, za vodik = 5,1, za kisik = 2,0 i za dušik 1. Pogledamo li ovako dobivene omjerne brojeve pojedinih elemenata, to ćemo i ovdje na osnovi predodžbe, da se samo cijeli atomi združuju u molekule kemijskih spojeva, dobiti ovu najprostiju empirijsku formulu:

$$C_8H_5O_2N$$

Faktičnu molekulsko atomsku formulu saznaćemo tek onda, ako istraživanoj organskoj tvari tačno odredimo molekulsku težinu i poredimo je s tom formulom. Ako je kojomgod metodom tačno dobivena molekulska težina jednaka zbroju atomskih težina atoma napisane formule, onda se najniža formula podudara i s faktičnim molekulama dotičnoga individuuma.

7. KOJIM ĆEMO REDOM PROUČAVATI ORGANSKE SPOJEVE? Upoznali smo put, kako dolazimo do empirijske formule nekoga organskog spoja. Osim empirijske formule osobito je znatno u organskoj kemiji upoznavanje unutrašnje strukture molekulâ organskih spojeva. Put kojim organska kemija uglavljuje svoje strukturske formule nije prost, nego je za taj posao potrebno znatno praktično i teorijsko poznavanje organske kemije. No on je jedan znatan zadatak te nauke, pa smo već istakli, da na osnovi strukture organskih spojeva razvrstavamo organske spojeve u pojedine skupove. Dva su glavna skupa organskih spojeva prema njihovoj strukturi: Prvi, prostiji, obuhvata organske spojeve lančaste ili kateničke strukture, a drugi spojeve prstenaste ili ciklične strukture. Prema tomu mi ćemo se najprije upoznati s lančastim spojevima. Budući da prirodne masti imaju također

lančastu strukturu, to lančaste spojeve obično nazivamo još i masni spojevi. No i u skupini masnih spojeva mi ćemo ići od skupine najprostijih masnih spojeva k daljnim skupinama, koje stoje u genetskoj vezi s najprostijima. Ti najprostiji jesu jedino spojevi ugljika i vodika, pa ih zato zovemo ugljikovodicima. Najprostiji ugljikovodik je močvarni plin ili metan (CH_4). On je osnovni ugljikovodik masne organske kemije, pa se čitava zgrada toga dijela organske kemije, u kojoj dolaze tisuće i tisuće najrazličitijih prirodnih i umjetnih organskih spojeva, može smatrati zgradom, koja je izgrađena spomoću te osnovne opeke. Ili, kako obično kažemo, svi su masni spojevi u neku ruku derivati osnovnoga ugljikovodika, metana.

LANČASTI ILI MASNI SPOJEVI

ZASIĆENI MASNI SPOJEVI.

1. ZASIĆENI MASNI UGLJIKOVODICI ILI PARAFINI. Već smo u anorganskoj kemiji napomenuli, da se ugljik lako spaja s vodikom. Kako smo u uvodu istakli, ugljikovi atomi lako se združuju jedan s drugim. Imajući u vidu četvorovaljanost ugljikova atoma, to će kod združivanja njegovih atoma biti najprostija mogućnost, da za to združivanje dade svaki atom po jednu svoju valenciju. Tako ćemo dobiti lance ili katene ugljikovih atoma, gdje će prvom i posljednjem atomu preostati po t r i, a svima ostalima u takvu lancu po d v i j e slobodne valencije. Vežu li se za te slobodne valencije samo vodikovi atomi, to ćemo dobiti spojeve, koje zovemo ugljikovodicima. Oni su lančaste strukture, a jer su svi ugljikovi atomi potrošili svoje valencije, bilo za jednostruki međusobni vez, bilo za vezanje vodikovih atoma, to su takvi ugljikovodici po svojoj strukturi, a jednako tako i po svojim svojstvima, z a s i ć e n i s p o j e v i, pa zato takve najprostije organske spojeve zovemo z a s i ć e n i m a s n i u g l j i k o v o d i c i i l i p a r a f i n i. Potonjim imenom zovu se zato, što se zasićenost nekoga spoja očituje u tome, da on pokazuje dosta veliku stabilnost, t. j. da teško stupa s drugim tjelesima u spojeve, a to će reći, da ima malo kemijske afinitete (parafini od lat. riječi parum affinis).

Prvi član zasićenih masnih ugljikovodika jeste močvarni plin ili metan (CH_4). Za njim slijede daljni članovi pravilno s dva, tri, četiri, pet itd. ugljikovih atoma u molekuli tako, da se svaki daljni član razlikuje od predašnjega za jedan ugljikov atom i za dva vodikova atoma (>CH_2 = metilenska skupina). Ovakav niz pojedinih članova u skupini istovrsnih spojeva zove se homologni niz ili h o m o l o g n i r e d. Prema tomu ide taj niz

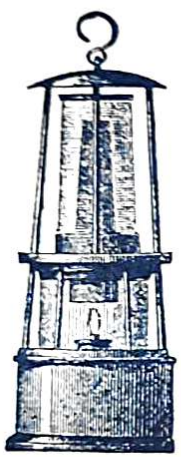
zasićenih masnih ugljikovodika, koje nazivamo još ugljikovodicima metanovoga reda, ovako:

CH_4 metan
C_2H_6 etan
C_3H_8 propan
C_4H_{10} butan
C_5H_{12} pentan ili aman
C_6H_{14} heksan
⋮
C_nH_{2n+2}

To će reći, zasićeni masni ugljikovodici ili parafini imaju općenitu formulu: C_nH_{2n+2} prema kojoj možemo napisati molekulsku formulu za koji god član u homolognomu nizu zasićenih masnih ugljikovodika, samo ako nam je poznat broj ugljikovih atoma. Tako na pr., ako ima 30 ugljikovih atoma, onda ima vodikovih $2 \times 30 + 2 = 62$, a formula je onda $C_{30}H_{62}$.

Zasićeni masni ugljikovodici, počevši od prvoga člana, rašireni su u prirodi, i to bilo kao plinovi, bilo kao tekućine, bilo kao kruta tjelesa, koja su obično otopljena u tekućim ugljikovodicima. Tako na pr. izlazi na otvore mnogih bušotina, koje sežu nekoliko stotina metara u zemlju, plin, koji se najvećim dijelom sastoji od metana i njemu najbližih homologa, budući da su samo prva četiri člana kod obične temperature plinovi. Daljni članovi, do šesnaestoga, jesu tekućine, a dalje od njega, kruta tjelesa. Mješavina svih tih članova najviše je zastupana u prirodi u obliku guste tamne tekućine, što je vade iz bušotina dubokih do 600 i više metara u Americi, a zove se, mineralno ulje ili s i r o v i p e t r o l e j. Američki sirovi petrolej po svom sastavu građen je skoro jedino od zasićenih masnih ugljikovodika ili parafina. U ugljenicima također znadu često puta nenadano provaliti iz unutrašnjosti zemlje zasićeni masni ugljikovodici, a kako oni zapaljeni gore, a mješavina njihova s uzduhom zapaljena eksplodiše, to dolazi u ugljenicima često do takvih eksplozija, koje svršavaju katastrofalno za radnike u njima. Još je na početku prošloga stoljeća znameniti kemičar D a v y

načinio rudarsku svjetiljku, što nam je prikazuje naša slika. U njoj gori plamečak u cilindru, koji je načinjen od kovinske mrežice. Zato takav plamen svijetli u rudniku, ali ga kovinska mrežica ohladuje, da ne može zapaliti navedene plinove ako slučajno naglo provale do njega. Plamen, kojim na pr. hoćemo zapaliti vodik treba da bude vruć 500—600° C.



Slika 10. Davyjeva svjetiljka.

Prirodna nalazišta zasićenih masnih ugljikovodika iskorišćuju tehnički. Tako na pr. izvore plinskih ugljikovodika za gorenje, i kao rasvjetni plin. Takvih izvora ima i u našoj državi, pa ih u novije vrijeme nastoje tehnički iskoristiti.

Mnogo su tehnički vredniji izvori sirovoga američkoga petroleja. Iz njega, kada se utjecajem kiselina i lužina odstrane sastojine, koje nijesu po svojoj kemijskoj prirodi zasićeni masni ugljikovodici, odjeljuju frakcionovanom destilacijom pojedine tehnički vrijedne frakcije. Frakcija, što je hvataju kod temperature između 40°—150° i koja sadržava niže tekuće ugljikovodike, osobito one sa 6, 7 i 8 ugljikovih atoma u molekuli (dakle C_6H_{14}, C_7H_{16} i C_8H_{18}), naziva se obično benzin, ali je zovu i petrolejski etar (to je najhlapljiviji dio!) ili ligroin. Općenito je poznata upotreba benzina za gorenje u različitim motorima, ali on služi mnogo i kao otapalo za masti, ulja i smole, a zbog toga i za čišćenje odijela. Poradi vanredno velikog potroška upravo tih najlakših tekućih ugljikovodika nastoji savremena tehnika, kako bi ugljikovodike s većim brojem atoma — koji su dakako sve gušće i gušće kapljevine, a od spojeva sa 16 ugljikovih atoma dalje kruta tjelesa — zgodno pretvorila u ugljikovodike s manjim brojem ugljikovih atoma u molekuli. U tu svrhu postoji proces pod imenom »cracking process«, kod kojega polazi za rukom kod temperature od 500°, i kod tlaka od neko 12 atmosfera razdrobiti molekule viših ugljikovodika na one nižih. Na pr. $C_{16}H_{34}$ na dvije molekule C_8H_{18}. U najnovije vrijeme usavršen je taj proces tako, da se uvodi i vodik, za koji razbiramo iz navedenih formula, da je potreban. To rade kod visokih tlakova od 60—100 atmosfera i kod temperature od 400°. Tako se dobiva tekućina, koja sadrži u sebi isključivo samo zasićene masne ugljikovodike s relativno malenim brojem ugljikovih atoma u molekuli.

Druga frakcija kod destilacije sirovoga petroleja hvata se između 150—300° C i ona je t. zv. obični petrolej. Služi za rasvjetu i za pogon kao goriva tekućina. Ona je sastavljena od tekućih zasićenih masnih ugljikovodika. Ima li da služi za rasvjetu, treba iz te tekućine sasvim odstraniti niže ugljikovodike. Oni bi naime hlapili kod obične temperature i zapalili se na plamenu svjetiljke, osobito kad bi se svjetiljka prevrnula i plamen došao u doticaj s petrolejem. U valjano rafinovanu petroleju treba ovakav plamen, ili na petrolej bačena zapaljena žigica da utrne. Zato kontrolni državni zavodi istražuju posebnim aparatom tačku upaljenja izvjesnoga petroleja, a država određuje zakonom, kod koje temperature treba da bude ta tačka upaljenja.

Kad se iz sirova petroleja predestiluje sve ono, što hlapi do 300°, preostaje u posudi, iz koje se destilovalo, tamnosmeđe ulje. Takvo ulje služi kao izvrstan materijal za pogon parnih kotlova. No može se destilacija nastaviti i iznad 300° C, pa se onda dobije gusti destilat, koji se sastoji od viših tekućih zasićenih masnih ugljikovodika i naziva se teško parafinsko ulje. Takvo ulje također se praktično upotrebljava kao ulje za mazanje strojeva, a u najnovije vrijeme šalje ga potpuno očišćena poznata tvrtka Shell u promet kao medicinski aperitivni preparat, koji bi trebao tobože da nadomjesti ricinusovo ulje. Nakon predestilovanja toga teškog parafinskog ulja preostane u kotlu pougljevljena masa.

Iz sirova petroleja mogu se prirediti drugim putovima nekoja mnogo upotrebljavana medicinski i tehnički vrijedna tjelesa. Tako na pr. isparivanjem američkoga petroleja u uzduhu dobije se meka masna masa, koja se naziva vazelin i služi u tehničke svrhe, za mazanje strojeva, a potpuno očišćena u medicinske svrhe za pripremu različnih ljekovitih pomasti. Ispred drugih prirodnih masti ima vazelin tu prednost, što je sastavljen od indiferentnih i kemijski rezistentnih zasićenih masnih ugljiko-

kovodika, dok masti i ulja postaju u uzduhu s vremenom žgarava, t. j. iz njih se oslobadaju masne kiseline, koje na pr. nagrizaju strojeve, što ih takvim mastima mažemo.

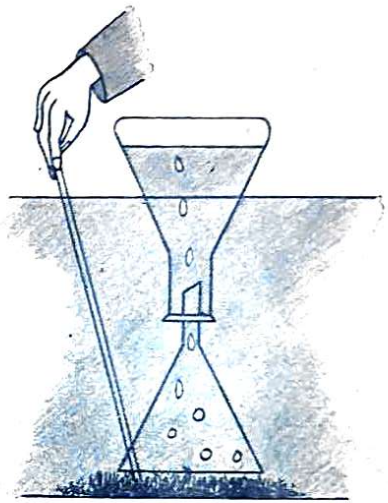
U vezi je sa zasićenim masnim ugljikovodicima i tijelo nalik na vosak, što ga upotrebljavamo u različne tehničke, medicinske i naučne svrhe, a zove se p a r a f i n. Po svom sastavu sadržava parafin u sebi krute zasićene masne ugljikovodike s preko 20 ugljikovih atoma u molekuli, i to s parnim brojem ugljikovih atoma, kao na pr. $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$ itd. U američkom petroleju ima relativno malo tih ugljikovodika, ali zato obiluju njima neke druge vrste petroleja, kao na pr. petrolej s Jave. Uopće sve vrste do danas poznatih petrolejskih izvora nemaju ni približno jednak kemijski sastav. Istina, svi su građeni uglavnom od ugljikovodika, no zasićeni masni ugljikovodici glavna su sastojina američkoga petroleja, dok na pr. znatni izvori petroleja na Kavkazu sadrže u sebi ugljikovodike posve drugoga reda i strukture. Parafinu nalik voštana masa nalazi se na nekim mjestima u Galiciji kao t. zv. zemljani vosak ili ozokerit, koji je po svom sastavu također uglavnom građen od krutih masnih zasićenih ugljikovodika kao i parafin, a nastao je prirodnim odjeljivanjem sirove mješavine ugljikovodika u zemlji.

Ovamo pripada i asfalt, koji opet predočuje smjesu velikomolekulskih ugljikovodika. Međutim se u toj smjesi nalaze i drugi sumporni i dušikovi spojevi, kao i spojevi nastali oksidacijom viših ugljikovodika. Upotreba asfalta je poznata u građevnoj tehnici.

a) OSNOVNI ZASIĆENI MASNI UGLJIKOVODIK METAN. Taj plin nastaje prirodnim procesima, koji se vrše tako, da se organske tvari polako raspadaju tamo, gdje nema dovoljno kisika. To može da bude pod zemljom, ali i na površini njezinoj, na pr. na dnu plitkih voda stajaćica, gdje u blatu polako trunu preostaci močvarnoga bilja. Kako nam naša slika prikazuje, mi možemo iz takve vode hvatati mjehuriće plina tako, da bocu napunimo vodom, a onda je s utaknutim lijevkom držimo nad močvarnim dnom, koje diramo štapom.

Tehnički može se također podvrći drvo i ugalj analognom procesu, što ga nazivamo s u h a d e s t i l a c i j a b e z p r i s t u p a u z d u h a, pa će se i kod takva procesa, o kojem je već bilo govora u našoj anorganskoj kemiji kod fabrikacije rasvjetnoga plina, dobiti među plinskim produktima znatna količina metana. Budući da je metan osnovni ugljikovodik, to je dakako od interesa da upoznamo i nekoliko laboratorijskih metoda za njegovu priredbu. Tako ga na pr. možemo prirediti iz anorganskih elemenata i spojeva:

$$CO + 6\,H = H_2O + CH_4$$



Slika 11. Hvatanje močvarnoga plina.

Takva reakcija vrši se jamačno i kod fabrikacije rasvjetnoga plina. Ona teče najbolje kod temperature iznad 300°, a kao katalizator služi praškasti nikalj, što ga priređujemo redukcijom nikaljnog oksida (NiO) spomoću elementarna vodika. Taj katalizator uveo je kao pomagalo kod mnogih procesa u organskoj kemiji S a b a t i e r. Zatim možemo prirediti metan provođenjem smjese parâ sumporovodika i sumporougljika preko užarena bakra prema reakciji:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 4\,Cu = 4\,CuS + CH_4$$

Metan priređujemo u novije vrijeme u laboratorijske svrhe najlakše tako, da zgodno stavimo aluminijev karbid u doticaj s vodom:

$$Al_4C_3 + 12\,HOH = 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

Osim po toj metodi priređujemo u laboratoriju ili za vrijeme predavanja metan tako, da nam služi kao pomagalo i kao izlazni materijal organski spoj i to natrijev acetat. U tu svrhu pomiješamo bezvodni natrijev acetat s natronovim vapnom i

smjesu suho destilujemo, naprosto, bilo iz jedne staklene tikvice, bilo iz kovinske boce, na koju smo nastavili dugu odvodnu cijev. Reakcija je ova:

$$CH_3.COO.Na + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

Odvodnu cijev vodimo u pneumatsku kadu, u kojoj punimo onda posude metanom tako, da istiskujemo iz njih vodu. S tako dobivenim metanom možemo pokazati, da zapaljen gori, zatim da smjesa uzduha i metana, dotično još bolje, smjesa kisika i metana zapaljena eksplodiše. Daljna su njegova karakteristična svojstva, da je to plin bez boje i mirisa. Specifična mu je težina spram uzduha 0,559, kritična temperatura jeste kod —82°, a kritičan tlak iznosi 55 atmosfera. Vrelište tekućega metana jeste kod —165°, a ledište kod —186°.

U kemijskom obziru metan je predstavnik osnovnih svojstava parafina, t. j. on je kao i ostali zasićeni masni ugljikovodici rezistentno tijelo, pa zato na njega teško utječu oksidacijska sredstva, kao na pr. dušična kiselina. Jednako tako ne utječu na njega koncentrovana sumporna kiselina i jake lužine. Jedino elementarni klor i brom mogu supstituisati pojedine vodikove atome u metanu. Naprotiv kod metana, kao ni kod ostalih parafina nije moguća adicija, t. j. dodavanje novih atoma ili novih skupina ka cijeloj molekuli.

b) OSTALI UGLJIKOVODICI METANOVA REDA. Sintetska organska kemija ide za tim, da od organskih spojeva s manjim brojem ugljikovih atoma proizvede organske spojeve s većim brojem atoma u molekuli. Tako je to i u homolognom nizu zasićenih masnih ugljikovodika, pa možemo metanove homologe prirediti umjetno iz metana, dotično iz ostalih nižih, više. Kod toga se služimo općenitom reakcijom, koja potječe od francuskoga organskog kemičara Wurtza. Ona se izvodi tako, da najprije od zasićenoga masnog ugljikovodika načinimo halogeni derivat, na pr. zamjenom jednoga vodikovog atoma u metanu klorom, bromom ili jodom. Kad na takav derivat utječe elementarni natrij, onda se vrši ova reakcija:

$$2\ CH_3J + 2\ Na = 2\ NaJ + C_2H_6$$

Tako dolazimo od metana do etana. Pustimo li da utječe na pr. natrij na ovakve halogene derivate, onda ćemo dobiti propan:

$$CH_3J + C_2H_5J + 2\ Na = 2\ NaJ + C_3H_8$$

No u isti mah stvaraće se izvjesne količine etana i butana.

Kod toga je samo pitanje, kako ćemo najlakše prirediti halogene derivate. O tom biće naskoro govora. Svi ti zasićeni masni ugljikovodici imaju općenitu formulu C_nH_{2n+2}. Prvih pet članova imaju imena, kako smo ih naprijed napisali, a daljni prema grčkim brojevima ugljikovih atoma u molekuli, na pr. C_9H_{20} zove se enean, $C_{14}H_{30}$ tetradekan itd.

Zamislimo li sebi u homolognom nizu, da je redom svakomu članu oduzet po jedan atom vodika, to će nam ostati preostaci, što ih smatramo jednovaljanim radikalima, a kojima je općenita formula C_nH_{2n+1} i koji idu ovim redom:

CH_3 metil
C_2H_5 etil
C_3H_7 propil
C_4H_9 butil
C_5H_{11} amil ili pentil
⋮
C_nH_{2n+1}

Ti radikali ne egzistuju samostalno, nego se vežu bilo međusobno bilo s drugim elementarnim atomima i skupinama.

Sami zasićeni masni ugljikovodici — kako je o tom već bilo govora — jesu kod obične temperature niži plinovi, srednji tekućine, viši kruta tjelesa. U kemijskom pogledu oni su rezistentni spram oksidacijskih sredstava, jakih kiselina i baza. Kod njih može da se izvrši samo supstitucija, a poradi potpune zasićenosti nema adicije. Prema unutrašnjoj strukturi njihovih molekula može da bude kod njih, već od četvrtoga člana dalje, t. zv. strukturska izomerija, o kojoj će biti naskoro govora.

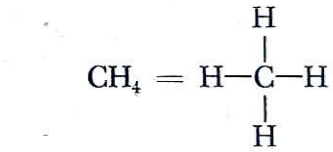
Već nam je poznato, da je američki sirovi petrolej, a i neki drugi petroleji, prirodno nalazište zasićenih masnih ugljikovodika. Kako postaju u prirodi zasićeni masni ugljikovodici, koji su zastupani u sirovu petroleju, nije još potpuno objašnjeno. Mendelejev je na pr. zamišljao, da je petrolej postao iz anorganskih karbida, koji se utjecajem vode raspadaju u ugljikovodike, i da su povišena temperatura i tlak u onim dubinama zemlje, gdje nastaje petrolej razlog, da iz karbida ne nastaju, kao kod obične temperature i tlaka niži, nego viši ugljikovodici.

U novije vrijeme drugim je istraživačima toga problema pošlo za rukom eksperimentski pokazati, da se otprilike onakva mješavina zasićenih masnih ugljikovodika, kakva se nalazi u petroleju, može prirediti destilacijom riblje masti i drugih životinjskih masnih preostataka pod jakim tlakom. Toj teoriji o postanku petroleja dolazi u pomoć, da odista ima pod površinom zemljinom naslagâ, što ih nazivaju sapropelium, koje se sastoje od mulja, u kojem ima dosta velika količina masti, kao preostatak uginulih životinja i bilja, poglavito kao preostatak mikroskopski malenih organizama, mikroplanktona. Takav sapropelij stvara se na dnu plitkih slatkovodnih jezera. Prema tomu se danas drži, da je petrolej produkat, koji je nastao u dubinama od neko 600—800 metara od preostataka organizama. Što više i onaj petrolej, koji nema u sebi zasićenih masnih ugljikovodika, nego ciklične ugljikovodike, a to je kavkaski petrolej, potječe jamačno od organizama. Francuski kemičar Pictet pokazao je, da takvi ugljikovodici mogu nastati analognim rastvaranjem biljnih smola.

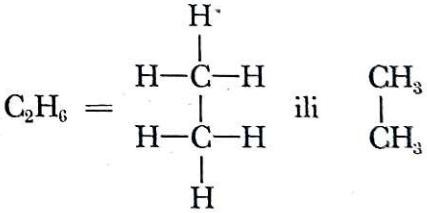
2. POJAVA IZOMERIJE KOD ZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA. Pobliže proučavanje pojedinih članova zasićenih masnih ugljikovodika dovelo je do interesantnog otkrića, da kod viših masnih ugljikovodika kraj jednakoga broja ugljikovih i vodikovih atoma u molekuli, dakle kod jednake empirijske formule i molekulske težine postoje tjelesa, koja se ipak međusobno razlikuju izvjesnim svojstvima. Promatramo li na pr. glavni sastavni dio benzina, heksan (C_6H_{14}), to ćemo konstatovati, da opstoje od te iste formule jedan ugljikovodik, koji vrije kod 58° C i ima specifičnu težinu 0,6701 i opet drugi, koji vrije

kod 69° C, a specifična mu je težina 0,6583. Provedemo li pak elementarnu analizu i odredimo li molekulsku težinu, to će nas sva ta određenja dovesti do iste formule: C_6H_{14}. Poradi toga dolazimo do uvjerenja, da opstoje izvjesne razlike u unutrašnjoj strukturi molekula toga ugljikovodika, i da te strukturske razlike dovode do toga, da im svojstva nijesu posve identična. Takvu pojavu, gdje kod iste empirijske formule opstoje ipak različita tjelesa, zovemo u organskoj kemiji strukturskom izomerijom.

Pogledamo li, kako se mogu razmjestiti atomi u najnižem zasićenom masnom ugljikovodiku metanu, to ćemo lako razbrati, da prema jednovaljanosti vodika i četvorovaljanosti ugljika za njega može opstojati samo jedna jedina strukturska formula:

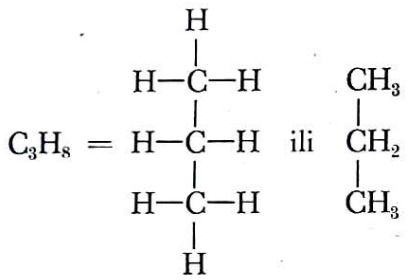


Zaista od formule CH_4 poznamo samo jedno jedino plinsko tijelo. Idući član, etan, ima empirijsku formulu C_2H_6 i možemo ga prirediti spomoću Wurtzove reakcije tako, da od dviju molekula metilnoga klorida (CH_3Cl) oduzmemo dva atoma klora elementarnim natrijem. Gledajući naprijed napisanu strukturnu formulu metana, izlazi na vidjelo, da etan nije ništa drugo po svojoj unutrašnjoj građi nego dvije, svojim slobodnim valencijama međusobno povezane, metilne skupine. Zato je struktura etanova ova:

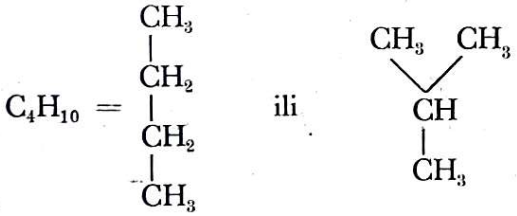


Pokušamo li kakogod drugojačije povezati ugljikove i vodikove atome, da vez bude u suglasju s njihovim valencijama,

to ćemo se moći uvjeriti, da osim te strukturske formule nema nijedne druge moguće. To je u suglasju sa činjenicom, da niti od formule C_2H_6 ne poznamo više nego samo jedan kemijski individuum. Daljni zasićeni masni ugljikovodik je propan (C_3H_8). Njega možemo također analognom sintezom prirediti kao i etan iz metilnoga jodida (CH_3J) i etilnoga jodida (C_2H_5J). Pokušamo li međusobno povezati ugljikove i vodikove atome tako, da ta veza bude u suglasju i s tom sintezom i s valencijama elemenata, to nam izlazi i kod propana jedna jedina strukturska formula:

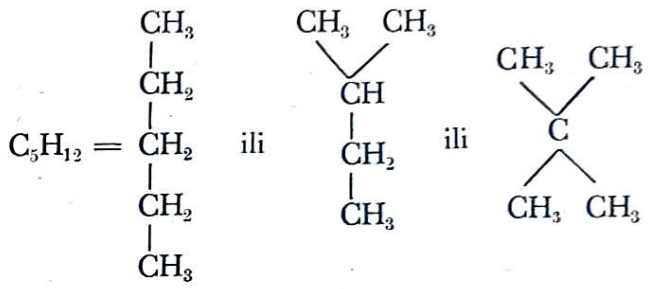


Zato ni kod toga ugljikovodika nema izomerije. No kod idućega ugljikovodika, butana (C_4H_{10}), možemo na hartiji napisati zaista dvije različite njegove strukture. One su ovakve:

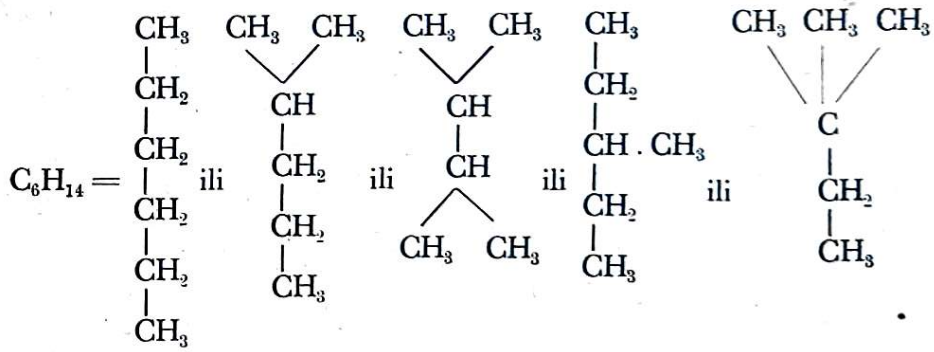


Prema tim strukturskim formulama izgleda, da opstoje d v a butana. A tako doista i jest! Prvu strukturu dajemo butanu, što ga zovemo normalnim butanom (n—C_4H_{10}), a drugu izobutanu (i—C_4H_{10}). Slovom *n* pred imenom jednoga organskoga spoja označujemo, da je njegova struktura normalna, t. j. da su ugljikovi atomi povezani u jednom nizu ili lancu, kako to vidimo na pr. kod normalnoga butana. Slovom *i* označujemo spojeve, u kojima se nalazi t. zv. izo-veza ili rašljasta veza, koju nam i opet u najprostijem obliku pokazuje struktura izobutana.

Pokušamo li analogno napisati amanove ili pentanove strukture, to ćemo vidjeti, da opstoji j e d n a normalna i d v i j e izostrukture. Zaista su i poznata tri amana ili pentana, kako nam to pokazuju ovako napisane strukturske izomerije:



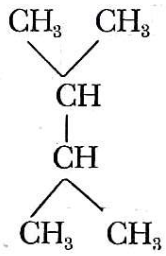
Kod heksana ima takvih izomerija p e t, pa ćemo i njih poradi vježbe napisati:



Kad bismo išli dalje do ugljikovodika sa sedam ugljikovih atoma, mogli bismo napisati d e v e t izomerija. Broj izomerija naglo raste s porastom ugljikovih atoma u molekuli. Zasićeni masni ugljikovodik C_8H_{18} ima 18 teorijskih izomerija, onaj s devet ugljikovih atoma 35, s 10 ima 72, s 11 ima ih 159, s 12 ima ih 355, a s 13 već 802 izomerije. Razumije se samo po sebi, da organski kemičari nijesu išli za tim, da prirede sve te teorijski postavljene izomerije, nego su nastojali eksperimentski dokazati, da ne opstoje principijalne zapreke za pripremu svih tih izomerija.

Imajući u vidu navedene brojeve, postaje nam jasno, zašto je broj organskih kemijskih individuuma upravo n e o g r a n i č e n.

Što se specijalno tiče karakterističnih svojstava izomerijâ jednoga te istoga zasićenoga masnog ugljikovodika, to ćemo osobito istaći, da normalni ugljikovodik imade uvijek n a j v i š e v r e l i š t e. Tako na pr. normalni heksan vrije kod 69° C, a jedna njegova izomerija, koju možemo prema strukturi zgodno nazvati diizopropilheksan vrije kod 58° C. Struktura te izomerije jeste ovakva:



DERIVATI ZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA.

1. HALOGENI DERIVATI. Već smo istakli, da je jedno od osobito karakterističnih svojstava zasićenih masnih ugljikovodika kraj inače njihove slabe afinitete, da se u njima relativno lako mogu supstituisati vodikovi atomi s atomima halogenih elemenata (F, Cl, Br i J). Kod najnižega ugljikovodika možemo na zgodan način supstituisati, bilo jedan, bilo dva, bilo tri i napokon sva četiri vodikova atoma halogenima. Iz toga razbiramo, da kod svakoga halogenog elementa možemo govoriti o mono-, di-, tri-, tetra- itd. halogenim derivatima. Označimo li atome halogenih elemenata velikim X, to bi općenite formule ovakvih derivata bile ove:

$$C_nH_{2n+1}X;\quad C_nH_{2n}X_2;\quad C_nH_{2n-1}X_3;\quad C_nH_{2n-2}X_4$$

Ima više putova, kojima možemo doći do halogenih derivata zasićenih masnih ugljikovodika. U prirodi oni sami po sebi ne nastaju. Na prvome mjestu spomenućemo, da možemo do njih doći i direktnim utjecanjem halogenih elemenata na ugljikovodike. Jedino jod ne utječe direktno. Ta metoda ima jednu slabu stranu, a to je, što njome dobivamo smjesu različnih derivata, a nesamo jedan jedini halogeni derivat, na pr. monoderivat. Uz monoderivat stvaraju se i di- i triderivati, a osim toga kod viših ugljikovodika i njihovih izomerija nijesmo sigurni, na kojem će mjestu doći do zamjene vodikovih atoma. Zato se ta metoda za pripremu halogenih derivata upotrebljava relativno malo. Do monoderivata dolazimo po njoj uspješno uglavnom onda, kad utječu halogeni elementi kao plinovi na zasićene

masne ugljikovodike, također u plinskom stanju, na pr. plin klor (Cl_2) na metan (CH_4).

Najlakše priređujemo halogene derivate iz alkohola, dotično hidroksilnih derivata zasićenih masnih ugljikovodika. U tu svrhu možemo utjecati suhim plinskim halogenim spojevima s vodikom na alkohole u zataljenoj cijevi kod povišene temperature, ili u tikvici, na kojoj je pričvršćeno povratno hladilo. Tako na pr. možemo s običnim alkoholom izvesti ovu reakciju:

$$C_2H_5 . OH + HCl\text{-pare} = HOH + C_2H_5 . Cl$$

Klorovodik treba da bude poradi toga suh, da zbog požudnoga spajanja s vodom sprečava i to, da kod reakcije nastala voda (HOH), ne bi smetala postanku halogenoga derivata, koji prema njegovoj formuli možemo nazvati etilnim kloridom ($C_2H_5 . Cl$). On se utjecajem vode raspada.

Za pripremu monoderivata iz alkohola najpodesnija je metoda spomoću fosfornih halogenida, na pr. fosfornim tribromidom ili trijodidom (PBr_3 ili PJ_3). Tako ćemo prirediti i mi etilni jodid (C_2H_5J) i to najzgodnije, kad ne reagujemo na etilni alkohol direktno fosfornim trijodidom, nego smjesom elementarnoga fosfora (P_2) i elementarnoga joda (J_2). U tu svrhu stavićemo u staklenu tikvicu obični alkohol i dodati mu srazmjernu količinu crvena fosfora i elementarnoga joda. Na tikvicu nastavićemo obično hladilo i onda ćemo polako mješavinu zagrijavati. Reakcija, koja će se u tikvici izvršiti, jeste u biti ova:

$$6\ C_2H_5 \cdot OH + 2\ PJ_3 = 2\ H_3PO_3 + 6\ C_2H_5 \cdot J$$

t. j. fosfor će vezati za sebe hidroksilne skupine iz alkohola i prijeći u fosforastu kiselinu, a jod stupiće na mjesto hidroksilne skupine u alkoholu, pa će nam predestilovati u predlošku etilni jodid kao tekućina, koja vrije kod 72.8° i odlikuje se ugodnim mirisom.

Po navedenim metodama možemo prirediti pojedine monoderivate, koji pokazuju glavna svojstva, kako smo ih sabrali u ovoj tabeli:

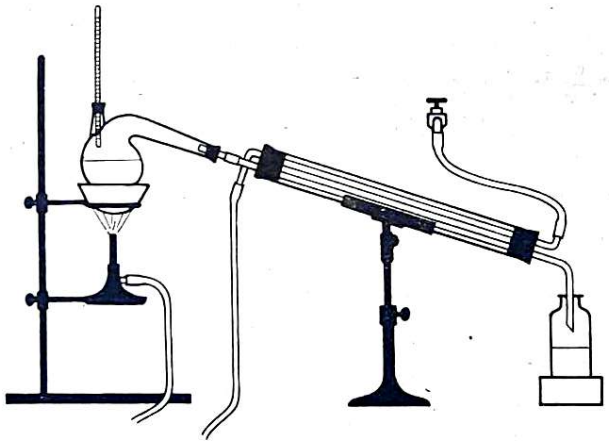
	Alkil	Klorid		Bromid		Jodid	
Formula:	ime	vrelište	spec. tež.	vrelište	spec. tež.	vrelište	spec. tež.
CH_3.	metil-	−23,7°	0,952(0°)	+4,5°	1,732(0°)	+45°	2,293(18°)
C_2H_5 .	etil-	+12,2°	0,918(8°)	38,4°	1,468(13°)	72,8°	1,944(14°)
C_3H_7 .	n-propil-	+46,5°	0,912(0°)	71°	1,383(0°)	102,5°	1,786(0°)
C_4H_9 .	n-prim. butil-	78°	0,907(0°)	101°	1,305(0°)	130°	1,643(0°)
C_5H_{11} .	n-prim. amil-	107°	0,901(0°)	129°	1,246(0°)	156°	1,543(0°)

To su najznatniji monoderivati i mi vidimo, da su najniži kloridi i metilbromid kod obične temperature plinovi. Ostali su tekućine, a još viši članovi od navedenih jesu kod obične temperature kruta tjelesa. Prema tomu, porastom ugljikovih atoma u molekuli raste vrelište, ali specifična težina pada tako, da su viši članovi manje specifične težine. Svi ti halogeni derivati ne tope se u vodi, dotično samo se minimalno miješaju s vodom, ali u toj vodenoj otopini ne pokazuju reakcije sa srebrnim nitratom. Razlog je tomu jasan. Ti organski spojevi nijesu u vodenoj tekućini disocirani, t. j. oni ne otpuštaju slobodnih halogenih ionata, za koje je karakteristično, da se obaraju sa srebrnim iontima. Lako se otapaju navedeni halogeni derivati u organskim tekućinama, na pr. u alkoholu, ali niti u tim otopinama ne pokazuju karakteristične reakcije sa srebrnim nitratom na halogene ionte.

Nekoji od njih, kao na pr. etilni klorid, služe poradi svoje lake hlapljivosti i zato poradi sniženja temperature u svojoj okolini, kao lokalni anestetici u medicini, no najznatnija upotreba halogenih derivata jeste u tome, što su oni vrlo podesan materijal za različne sinteze. Tako smo već vidjeli, da možemo preko njih priređivati zasićene masne ugljikovodike (Wurtzova sinteza!). Imaćemo još često puta u organskoj kemiji posla s halogenim monoderivatima kod različnih organskih sinteza.

a) PRAKTIČNO OSOBITO SU VRIJEDNI HALOGENI TRIDERIVATI I TO KLOROFORM ($CHCl_3$) I JODOFORM (CHJ_3). Nakon monoderivata došli bi na red diderivati zasićenih masnih ugljikovodika, koji imaju općenitu formulu $C_nH_{2n}X_2$, gdje nam ovaj X predočuje atome halogenih elemenata. Do njih dolazimo najlakše preko triderivata. Upravo zato upoznaćemo se s najznatnijim triderivatima to više, što su neki od njih, u prvom redu kloroform i jodoform, cijenjeni zbog praktične upotrebe.

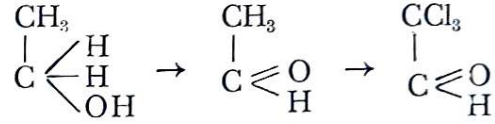
K l o r o f o r m ili triklormetan ($CHCl_3$) je kod obične temperature tekućina, koja vrije kod $+61^0$, a smrzava se kod -70^0. Specifična joj je težina 1,5. Kloroform služi u tehničke svrhe osobito kao otapalo, a u medicinske kao narkotik. Zato ga prire-



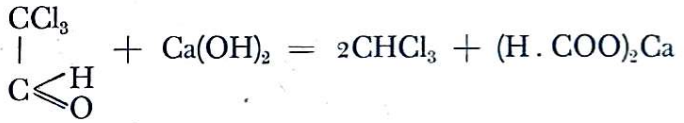
Slika 12. Aparatura za pripremu i rektifikaciju kloroforma.

đuju naveliko, i to na način, koji ćemo i mi demonstrovati. U jednu veliku staklenu tikvicu ili retortu stavićemo vode, običnoga alkohola ($C_2H_5 \cdot OH$) i klornoga vapna. Klorno vapno ima uglavnom sastav $Ca(ClO)_2$, no u njemu ima uvijek i nešto gašena vapna [$Ca(OH)_2$]. Ono rado otpušta elementarni klor. Na tu tikvicu, dotično retortu nastavićemo dugačko hladilo i onda mješavinu oprezno zagrijavati. Već kod temperature od 70^0 reakcija je odviše burna. Držimo, da se postepeno vrše reakcije, u kojima k l o r (Cl_2) najprije utječe o k s i d a c i j s k i, a onda

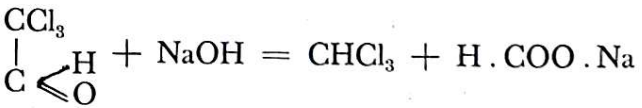
s u p s t i t u i š e vodikove atome. Oksidacijskim utjecajem klora prijeći će obični alkohol u acetaldehid a iz njega će supstitucijom nastati trikloracetaldehid ili kloral, kako nam to pokazuju ove strukturske formule:



Na kloral utjecaće gašeno vapno tako, da će ga razoriti u kloroform i u kalcijevu sol mravinje kiseline. Reakcija je ovakva:

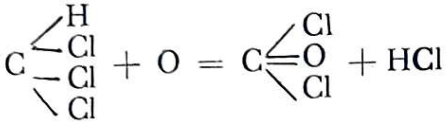


Budući da sadržaj tikvice slabo zagrijavamo, to će kloroform poradi svojega niskog vrelišta predestilovati. U predlošci neće se skupiti potpuno čisti kloroform, nego će on sadržavati nešto alkohola i vode, a eventualno i produkte raspadanja kloroforma. Zato treba tako dobiveni kloroform čistiti! Jedna metoda za čišćenje sastoji se u tome, da se nečisti kloroform stavi u smjesu za niske temperature i da se izazove kristalizacija kloroforma (ledište kod -70^0). Nečistoće zaostaće u matičnoj lužini. Budući da kloroform služi i u medicinske svrhe za narkozu, to on za taj posao treba da bude potpuno čist. Takav kloroform za narkozu najzgodnije prireduju iz klorala, dotično još bolje iz kloralhidrata i to zato, što je kloralhidrat k r i s t a l i z o v a n o tijelo kod obične temperature, pa ga poradi toga lako dobijemo u č i s t u stanju. Utjecajem čiste lužine na kloral, dotično na kloralhidrat, dobićemo čisti kloroform prema jednadžbi:



No i taj čisti kloroform treba čuvati od utjecaja vlage, uzduha i svijetla. On se naime lako raspada, na pr. utjecajem

kisika tako, da prelazi u fosgen i solnu kiselinu, kako nam to pokazuje ova jednadžba:



Zato ćemo se lako uvjeriti, da li imamo čisti kloroform tako, da kloroform, koji se u vodi ne topi, mućkamo dobro sa čistom destilovanom vodom. Solna će kiselina prijeći u vodenu otopinu i pokazati nam jasnu reakciju sa srebrnim nitratom. To je znak, da se dotični kloroform počeo raspadati. Zato kloroform u medicinske svrhe čuvamo u tami, u potpuno suhim bocama i obično mu dodajemo još 1% apsolutnoga alkohola.

Od ostalih svojstava kloroforma spomenućemo, da možemo iz njega nascentnim vodikom, na pr. spomoću cinka i sumporne kiseline u alkoholskoj otopini prirediti d i k l o r m e t a n prema jednadžbi:

$$CHCl_3 + H_2 = HCl + CH_2Cl_2$$

Diklormetan je također tekućina, koja vrije kod $+40^0$, a specifična joj je težina 1,337.

Kloroform je jedno od najprije upotrebljavanih narkotičnih sredstava. Udisanjem njegovih para izazivamo stadij nesvijesti, što ga nazivamo narkoza, obično u cilju, da se mogu izvoditi kirurške operacije. U tu svrhu služi najzgodnije mješavina kloroforma i etra. Kod toga treba imati na umu, da kloroform treba da bude potpuno čist, jer se još uvijek događaju, kraj svega opreza, ipak smrtne nesreće kod upotrebe kloroforma za narkozu. Samo narkotično utjecanje kloroforma objašnjavamo tako, da njegove pare disanjem uđu u krv, po krvi se raziđu sve do ganglijskih stanica i zbog toga, što u tim stanicama ima takvih sastojina — zovemo ih lipoidi — u kojima se kloroform otapa, držimo, da kloroform u njih prodire i u njima izaziva promjene, koje dovode do prolaznog umrtvljenja ganglijskih stanica. Nakon izvjesnoga vremena, prema upotrebljenoj količini kloroforma, on će biti izlučen iz tih stanica, dijelom kemijski rastvoren i stanice će doći u normalni svoj stadij. Razumije se samo po sebi, da ovakvo utjecanje kloroforma na stanice nije za njih povoljno, pa zbog toga smatramo kloroform otrovom za stanice organizama.

U tehničke svrhe služi kloroform kao otapalo, jer se u njemu rado otapaju mnoga tjelesa, na pr. masti, kaučuk, elementarni jod itd.

J o d o f o r m ili trijodmetan (CHJ_3). To je također halogeni derivat osnovnoga zasićenog masnog ugljikovodika metana, koji služi u medicinske svrhe. Zato i njega priređuju u velikim količinama. Možemo ga prirediti na više načina, koji su u principu analogni onima za pripremu kloroforma. Tako na pr. iz alkohola, utjecajem joda i lužine. Tu reakciju nazivamo jodoform-reakcijom na obični alkohol, i njome možemo dokazati i malene količine alkohola u vodenoj tekućini. Ona se vrši prema jednadžbi:

$$C_2H_5.OH + 4J_2 + 6\ NaOH = 5\ HOH + 5\ NaJ + HCOO.Na + CHJ_3.$$

to će reći, jod i lužina utječu na alkohol tako, da iz njega nastane jodoform kao žut talog, posebnoga karakterističnog mirisa i natrijeva sol mravinje kiseline (natrijev formijat). Kod izvođenja te reakcije treba najprije dodati jod, najbolje otopljen u vodenoj otopini kalijeva jodida ($KJ + J_2$), a onda samo toliko natrijeve lužine, da se otopina joda tek odboji. Zališna natrijeva lužina smeta toj reakciji, pa zato mjesto nje možemo zgodno upotrebiti otopinu kalijeva karbonata (K_2CO_3), koja također utječe lužnato.

Dalje možemo prirediti jodoform analognom reakcijom na aceton ($CH_3.CO.CH_3$), kojim se obično i služe za priredbu jodoforma. Reakciju možemo prikazati ovim jednadžbama:

$$CH_3CO.CH_3 + 3\ J_2 + 3\ NaOH = 3\ HOH + 3\ NaJ + CH_3.CO.CJ_3$$

$$CH_3.CO.CJ_3 + NaOH = CH_3.COO.Na + CHJ_3,$$

to će reći, da najprije nastaje supstitucijom vodika u acetonu jodom trijodaceton, a taj se raspada utjecajem lužine na jodoform i natrijevu sol octene kiseline, natrijev acetat.

U najnovije vrijeme priređuju jodoform i elektrolitskim putem. Elektrolizi podvrgava se vodena otopina kalijeva jodida, sode i alkohola, dotično acetona. Na anodi izlučuje se elementarni jod, koji onda reaguje u lužnatoj tekućini, kako je to naprijed prikazano s alkoholom, dotično s acetonom tako, da skoro sav jod prelazi u netopljivi jodoform. Elektroliza se vrši kod povišene temperature od neko 60°. Tako dobiveni jodoform je kristalinska, narančasta supstancija, koja pod mikroskopom pokazuje heksagonske pločice. Služi u medicini za posipavanje rana kao antiseptično sredstvo. Interesantno je, da sam jodoform ne ubija bakterija, nego tek onda, kad se izmiješa sa sekretom rane. Prema istraživanju fiziologa H. J. Hamburgera, čini se, da se kod toga jedan dio utjecaja jodoforma sastoji u tome, što on pospješuje aktivnost bijelih krvnih tjelešaca ili leukocita. Bijela naime krvna tjelešca pojavljuju se u znatnoj količini u sekretu upaljenih rana, a prema istraživanju Hamburgerovu, kod kojega je učestvovao i pisac ove knjige, izlazi, da bijela krvna tjelešca utjecajem malenih količina jodoforma znatno povećavaju svoju fagocitozu, t. j. sposobnost, da proždiru bakterije i njihove otrovne produkte.

b) OSTALI HALOGENI DERIVATI ZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA. Osim navedenih halogenih derivata zasićenih masnih ugljikovodika može se prirediti vrlo velik broj mono-, di-, tri- i poliderivata s pojedinim halogenim elementima. Tako ćemo spomenuti, da fluor vrlo energično utječe direktno na zasićene masne ugljikovodike i da nastoji zamijeniti u njima sve vodikove atome. Jednako tako utječe direktno i brom, pa se po metodi Victora Meyera bromom može načiniti čitav niz supstitucijskih derivata zasićenih masnih ugljikovodika. Kod toga utječe brom direktno na ugljikovodike C_nH_{2n+2} u prisustvu bezvodnoga željeznog bromida kao katalizatora. Takvim postupkom dobiveni derivati, kod većega broja ugljikovih atoma u molekuli, pokazuju, da se tako može zamijeniti bromom na svakom ugljikovu atomu samo jedan vodikov atom.

Kako ćemo poslije, kod nezasićenih masnih ugljikovodika, čuti, ulazi procesom adicije vrlo lako brom u nezasićene masne ugljikovodike, pa i kod toga nastaju produkti, koji izgledaju po svojoj strukturi kao bromovi derivati zasićenih masnih ugljikovodika. O nekojima biće tamo posebno govora. Ovdje ćemo još spomenuti, da se zaobilaznim putem može analogno, poput kloroforma i jodoforma, načiniti i bromoform ($CHBr_3$). To je gusta tekućina, koja se skrućuje već kod + 7,8°, a vrije kod 151°. Upotrebljava se također u medicini.

Kako smo već prije spomenuli, kloroform je podesan izlazni materijal, iz kojega možemo doći u jednu ruku do diderivata, ali napokon i do derivata zasićenih masnih ugljikovodika, gdje su svi vodikovi atomi zamijenjeni klorom. Tako na pr. provođenjem kloroformovih para kroz užarenu cijev nastaju uz ostale raspadajne produkte također tetraklormetan (CCl_4) i heksakloretan (C_2Cl_6). Ti se spojevi mogu dakako prirediti i drugim metodama. Služe kao posebna otapala i pomagala u tehničke svrhe. Tetraklormetan, koji zovu još i ugljikov tetraklorid (CCl_4), vrije kod 76°, a skrućuje se već kod 22,9°.

Velika većina halogenih poliderivata zasićenih masnih ugljikovodika, od kojih dakako postoje i mnoge izomerije, služe samo kao pomagala u sintetskoj organskoj kemiji, pa ćemo se još često poradi toga s njima sastati.

2. HIDROKSILNI DERIVATI ZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA ILI ALKOHOLI. Vodikove atome u zasićenim masnim ugljikovodicima možemo zamijeniti i jednovaljanim hidroksilnim skupinama. Takvi hidroksilni derivati zovu se u organskoj kemiji alkoholi. Dok smo kod halogenih derivata promatrali mono-, di-, tri- i poliderivate zasićenih masnih ugljikovodika, to ćemo kod hidroksilnih derivata na ovome mjestu upoznati jedino monoderivate. To činimo zato, da nam razdioba organskih spojeva bude što prirodnija i što preglednija. Hidroksilne derivate samo s jednom hidroksilnom skupinom nazivamo još i jednoatomskim ili jednovaljanim alkoholima. Njihova je općenita formula $C_nH_{2n+1}OH$.

Hoćemo li u jedan zasićeni masni ugljikovodik na mjesto jednoga vodika unijeti hidroksilnu skupinu, to je najprostiji

put, da od njega načinimo najprije halogeni monoderivat. Upravo zato mi smo halogene derivate prikazali prije alkohola, a sad ćemo vidjeti, da preko njih najlakše dolazimo do hidroksilnih derivata. To ćemo promotriti u nekoliko primjera.

Od osnovnoga zasićenog masnog ugljikovodika metana (CH_4) možemo direktnim djelovanjem elementarnoga klora doći do metilklorida ($CH_3.Cl$). Utječemo li na taj metilklorid u zgodnim prilikama vlažnim srebrnim oksidom (Ag_2O), to će se izvršiti ova reakcija:

$$CH_3.Cl + AgOH = AgCl + CH_3OH$$

To će reći, vlažan srebrni oksid reagovao je kao srebrni hidroksid tako, da je srebro vezálo za sebe halogeni elemenat, a hidroksilna skupina združila se s preostatkom metana, jednovaljanom metilnom skupinom. Zato i zovemo nastali produkat monohidroksilnim derivatom metana ili metilnim alkoholom. Analognu reakciju možemo izvesti s bilo kojim drugim halogenim monoderivatom zasićenih masnih ugljikovodika i ona će teći prema općenitoj formuli ovako:

$$C_nH_{2n+1}X + AgOH = AgX + C_nH_{2n+1}OH$$

Prema toj reakciji bila bi općenita formula hidroksilnih monoderivata ili jednoatomskih alkohola $C_nH_{2n+2}O$, ili tačnije s razloga, koje ćemo potanje osvijetliti, $C_nH_{2n+1}OH$.

Od općenitih metoda za pripremu jednoatomskih alkohola spomenućemo još i tu, da monojodderivati zasićenih masnih ugljikovodika ili alkilski jodidi reaguju već sa samom vodom kod povišene temperature tako, da nastaje alkohol, na pr:

$$C_2H_5.J + HOH = HJ + C_2H_5.OH$$

Ta se reakcija može realizovati kod 100° C. Ona je interesantna i poradi toga, što smo već prije upoznali, da etilni jodid ($C_2H_5.J$) najlakše možemo prirediti iz etilnoga alkohola, a sad vidimo, da nam taj jodid može poslužiti kao izlazni materijal za pripremu etilnoga alkohola. To će reći, da ima uska genetska

veza izmedu hidroksilnih i halogenih derivata zasićenih masnih ugljikovodika!

Pored navedenih općenitih metoda za pripremu jednoatomskih alkohola mi ćemo kod pojedinih članova homolognoga niza tih spojeva upoznati još i druge, bilo teorijski, bilo praktično znatne metode dobivanja. Sad ćemo istaći, da homologni niz jednoatomskih zasićenih masnih alkohola teče ovako (ako uočimo samo n o r m a l n e članove):

Ime	formula	spec. tež.	vrelište
metilni alkohol	CH_3OH	0,812	64,7°
etilni alkohol	C_2H_5OH	0,806	78°
propilni alkohol	C_3H_7OH	0,817	96,5°
butilni alkohol	C_4H_9OH	0,823	116,7°
amilni alkohol	$C_5H_{11}OH$	0,829	137°
heksilni alkohol	$C_6H_{13}OH$	0,833	157°

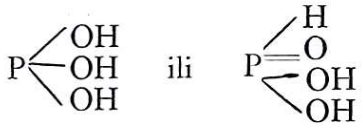
Iz ovako napisanoga niza također razbiramo, da je općenita formula za taj homologni niz $C_nH_{2n+1}OH$, t. j. da se u svakom alkoholu nalazi jedan kisikov atom, a uz njega jedan vodikov, za koji se čini, da zauzima sasvim drugi položaj u molekuli, negoli ostali vodikovi atomi. Nastaje zato pitanje, ima li za to dokaza? Kao prvi dokaz može nam poslužiti prije navedena sinteza spomoću vlažnoga srebrnog oksida iz halogenoga monoderivata. Jasno je naime, da srebro veže halogeni elemenat, a hidroksilna skupina iz srebrnoga hidroksida (AgOH) kao takva dolazi na njegovo mjesto. Kao drugi dokaz može nam poslužiti kvantitativno promatranje reakcije izmedu jednoga jednoatomskog alkohola i elementarnoga natrija. Uzmemo li na pr. obični ili etilni alkohol, pa mu dodamo elementarnoga natrija, to će on moći primiti u sebe samo toliko natrija u svaku molekulu, koliko odgovara jednom atomu vodika u svakoj molekuli. Treba dakle, da od šest nazočnih vodikovih atoma (etilni alkohol = C_2H_6O) jedan vodikov atom zauzima posebno mjesto u molekuli, jer se samo jedan od njih šest može zamijeniti elementarnim natrijem. Reakcija prema tomu teče ovako:

$$C_2H_5.OH + Na = C_2H_5.ONa + H$$

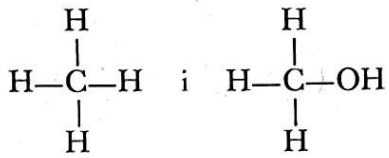
Tako nastali spoj zove se natrijev alkoholat. Napokon kao dokaz, da se u svakoj molekuli jednoatomskoga alkohola nalazi jedna hidroksilna skupina, može nam poslužiti poznata reakcija između alkohola i fosfornih halogenida. Tako nam je na pr. poznata ova reakcija:

$$3\ C_2H_5\,.\,OH + PJ_3 = H_3PO_3 + 3\ C_2H_5\,.\,J$$

Prema toj reakciji nastaje etilni jodid tako, da jod zamijeni hidroksilnu skupinu u etilnom alkoholu, koja se, poradi velike afinitete kisika spram fosfora, veže u spoj s fosforom, kojemu možemo dati ovakvu strukturnu formulu:

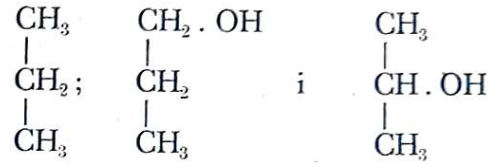


Pogledamo li ponovo redom formule u homolognom nizu jednoatomskih alkohola, to se samo po sebi rađa daljno pitanje, za koji će se ugljikov atom u izvjesnom alkoholu vezati hidroksilna skupina? T. j. kakve se izomerije mogu pojaviti kod jednoatomskih alkohola? U tu svrhu moramo sebi dozvati u pamet, dotično napisati na hartiji strukturske formule zasićenih masnih ugljikovodika i njihove strukturske izomerije. Pogledamo li metan, i napišemo li uz njegovu strukturnu formulu još i strukturnu formulu metilnoga alkohola, to ćemo dobiti ovu sliku:

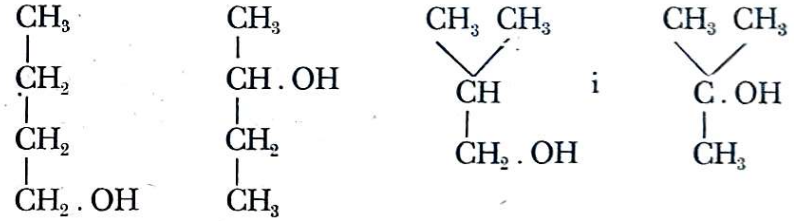


Kako iz ove slike razbiramo sasvim je svejedno, na koje će mjesto doći hidroksilna skupina. Svi su vodikovi atomi u metanovoj molekuli potpuno jednakopravni. Napišemo li jednako tako etan i etilni alkohol po njihovim strukturama, to ćemo i

ovdje vidjeti, da se ne može pojaviti nikakva strukturska izomerija. No kod idućega člana, p r o p a n a i njegova alkohola, koji se zove p r o p i l n i a l k o h o l, stoji stvar ovako:



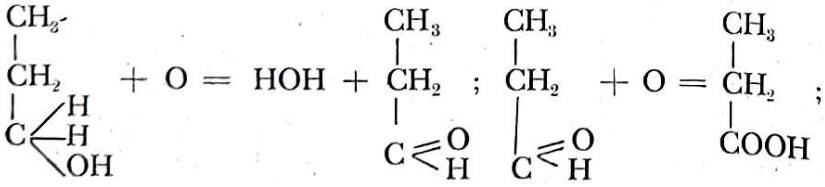
To će reći, da osim normalnoga propilnog alkohola opstoji još jedna izomerija. Poradi toga onaj hidroksilni derivat propanov, koji nosi hidroksilnu skupinu na srednjem ugljikovu atomu, zovemo i z o p r o p i l n i a l k o h o l. Prijeđemo li sada dalje na butan (C_4H_{10}), pa napišemo najprije njegove izomerije, pa se onda pitamo, gdje bi sve mogla doći hidroksilna skupina ($C_4H_9.OH$), to ćemo dobiti ovakve mogućnosti:

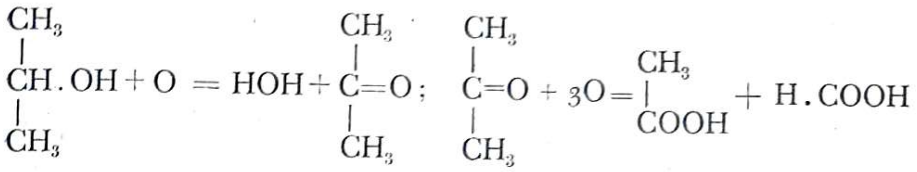


Iz toga slijedi, da mogu biti četiri b u t i l n a a l k o h o l a. A tako zaista i jest! Poradi toga potrebno je već u samom imenu, da bude označeno, o kojem se alkoholu govori. U tom pogledu mi razbiramo, da hidroksilna skupina može biti vezana za ugljikov atom na početku ili na kraju normalnoga butana. Kadgod se hidroksilna skupina nalazi na ugljikovu atomu, koji je vezan samo za jedan susjedni atom — takav ugljikov atom zove se primarni — a alkohol p r i m a r n i a l k o h o l. Zato govorimo o normalnom primarnom butilnom alkoholu. No u normalnom butanu može hidroksilna skupina doći i na jedan od ona dva ugljikova atoma, koji su vezani za dva svoja susjeda i koji se zovu sekundarni ugljikovi atomi. U tom slučaju, imaćemo n o r m a l n i s e k u n d a r n i b u t i l n i a l k o h o l. Zatim iz naprijed napisanih struktura razbiramo (posljednja od njih!), da

hidroksilna skupina može biti vezana za takav ugljikov atom, koji nosi još samo jedan vodikov atom, a preostale su tri valencije vezane za tri susjedna ugljikova atoma. Zato ga zovemo tercijarni, a takav alkohol tercijarni alkohol, u našem slučaju tercijarni izobutilni alkohol. Izobutilni zato, jer to nije derivat normalnoga butana, nego jednoga od onih, koji imaju rašljast vez, a taj vez općenito zovemo izo-vez. Upravo zato — kako vidimo kod prije napisanih struktura — opstoji još i jedan primaran butilni alkohol, no koji je ujedno izobutilni alkohol.

Nastaje pitanje, da li možemo kemijskim reakcijama dokazati razliku između primarnih, sekundarnih i tercijarnih alkohola. Jedno je karakteristično svojstvo alkohola, koje smo već kod fabrikacije kloroforma upoznali, a to je, da se oni mogu oksidovati zgodnim oksidacijskim sredstvima. Kod toga je organska kemija konstatovala, da nascentan kisik, koji vrši oksidacije, zahvaća najprije onaj ugljikov atom, na kojemu se već nalazi kisik, dakle, u našem slučaju, onaj ugljikov atom, za koji je vezana hidroksilna skupina. Sprovedemo li zaista oksidacijski postupak najprije kod primarnoga i sekundarnog alkohola s jednako velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli, to ćemo vidjeti, da oni ne daju jednake oksidacijske produkte. Primarni alkohol daje oksidacijom najprije spoj s jednakim brojem ugljikovih atoma, što ga zovemo aldehid, a od njega nastaje daljnom oksidacijom spoj i opet s jednakim brojem ugljikovih atoma, što ga zovemo kiselina. Naprotiv sekundarni alkohol daje oksidacijom najprije spoj, što ga zovemo keton, s jednakim brojem ugljikovih atoma u molekuli, no taj se daljnom oksidacijom raspada u oksidacijske produkte s manjim brojem ugljikovih atoma u molekuli. To sve možemo promotriti na ovom primjeru:





Naposljetku, tercijarni alkoholi oksidacijom odmah se raspadaju u produkte, koji imaju manji broj ugljikovih atoma u molekuli od dotičnoga tercijarnog alkohola.

Homologni niz zasićenih masnih jednoatomskih alkohola obuhvata veliki broj članova, pogotovu, ako uzmemo u obzir razgranjenu mogućnost strukturskih izomerija. No izvjesna svojstva u tom homolognom nizu pravilno se mijenjaju s porastom ugljikovih atoma u molekuli. Tako na pr. razbiramo na našoj tabeli normalnih primarnih alkohola, kako porastom ugljikovih atoma pravilno rastu njihove specifične težine i njihova vrelišta, izuzevši specifičnu težinu najnižega člana. Uopće ćemo vidjeti kod mnogih homolognih nizova organskih spojeva, da prvi član u nizu zauzima posebno mjesto i odskače često po svojim fizičkim i kemijskim svojstvima od pravilnosti, koja se nakon njega ukazuje dalje u čitavu nizu kod ostalih članova. Dalje možemo istaći, da su prva četiri člana, dakle t. zv. niži alkoholi, žitke tekućine, od 5—11 su uljaste tekućine, a daljni su članovi kruta tjelesa. Dakle, mi poznajemo jednoatomske zasićene masne alkohole i u krutu stanju kod obične temperature! Specifične su težine svima manje od jedan. Niži se članovi otapaju u vodi vrlo lako, a srednji već mnogo teže, prema sve većem porastu ugljikovih atoma u molekuli. Kruti se u vodi uopće ne otapaju. Niži su članovi posebnoga mirisa po spiritu, srednji imaju neugodan miris, pa je interesantno, da se iz tih članova neugodnoga mirisa, kako je to također slučaj i kod drugih organskih spojeva neugodna mirisa, zgodnom kombinacijom mogu načiniti spojevi ugodna mirisa, koji služe u parfimeriji. Kruti su alkoholi bez mirisa.

Po svom fiziološkom utjecaju jednoatomski su alkoholi sad slabiji, sad jači otrovi. Prvi član zauzima i po svojoj otrovnosti posebno mjesto, a kod daljnih raste otrovnost s porastom ugljikovih atoma u molekuli, kako to lijepo možemo de-

monstrovati ovim pokušajem. Uzmemo 3 jednakih čaša napunjenih vodom do polovine. U svaku čašu stavimo jednako živahnu ribicu. Zatim kapnemo u svaku čašu redom nekoliko kapi od pojedinih alkohola. Promatranjem živahnosti i kretanja ribica nakon toga u vodi moći ćemo konstatovati, da alkoholi sa 4, 5 ili više ugljikovih atoma u molekuli mnogo prije umrtve ribicu, negoli alkoholi s 2 i 3 ugljikova atoma u molekuli. Kruti alkoholi uopće se u vodi ne otapaju; prema tomu ne mogu se ni rezorbovati, pa nijesu ni otrovni.

a) OD JEDNOATOMSKIH ALKOHOLA NAJZNATNIJI SU METILNI ($CH_3.OH$) I ETILNI ALKOHOL ($C_2H_5.OH$). Oba ta alkohola imaju znatnu i razgranjenu upotrebu, pa ih zato priređuju naveliko posebnim tehničkim procesima.

M e t i l n i a l k o h o l ili karbinol nazivaju još i drvna žesta upravo poradi toga, što ga naveliko priređuju iz drva. Metilni je alkohol dakle jedan produkat kemijske industrije drva, koja je razvijena i u našoj državi, što više neke tvornice, kao na pr. ona u Teslići u Bosni, zatim kod Mitrovice u Srijemu, pripadaju među najveće te vrste na svijetu. Sam proces zove se suha destilacija drva i sastoji se u tome, da se drvo, osobito bukovo, podvrgava utjecaju povišene temperature bez pristupa uzduha. Kod toga se komplikovani organski spojevi, koji izgrađuju drvo (celuloza, lignin itd.), raspadaju u spojeve s manjim brojem ugljikovih atoma u molekuli, a ti onda iz velikih retorti za destilaciju izlaze kao pare i plinovi. Vrši li se destilacija sve do 430° C, to je preostatak u retortama drvni ugalj. Plinovi, što izlaze iz retorte, ostaju i nakon ohlađenja u plinskom stanju, a to su uglavnom vodik, ugljični monoksid, ugljični dioksid i onda ugljikovodici, među kojima prevladavaju zasićeni masni ugljikovodici, ali ima i nezasićenih. Ti plinovi ne puštaju se u uzduh, nego se hvataju u gazometrima i služe kao materijal za gorenje. Tekući destilat sadrži pored znatne količine vode, još čitav niz, što u vodi topljivih spojeva, što polutekućih i gustih tamnih produkata, koje potonje zajedničkim imenom nazivaju drvni katran.

Nas interesuju zasada u prvom redu, od u vodi topljivih produkata te destilacije, metilni alkohol, koji doseže od 1—2%

cjelokupnoga destilata, zatim aceton (0,5%) i octena kiselina (do 10%). Poradi svoje malene specifične težine skuplja se najveća količina metilnoga alkohola u gornjim slojevima destilata. Zato se u svrhu dobivanja drvne žeste zgodno otoče gornji slojevi destilata i iz takve tekućine vadi se metilni alkohol frakcionovanom destilacijom. Njegovo je vrelište već kod 64,7°. Tako dobiveni drvni spirit nije još potpuno čist, ali se već i kao takav upotrebljava u različite tehničke svrhe, na pr. za denaturisanje običnoga spirita. Dalje upotrebljava se mnogo metilni alkohol kod fabrikacije anilinskih boja, kako ćemo to saznati, kad bude govora o toj fabrikaciji. Iz drvnoga spirita priređuju oksidacijom najprostiji aldehid, koji se naziva formaldehid, i nastaje prema ovoj shemi:

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ H-C-OH + O = HOH + H \cdot C\lessdot^{O}_{H} \\ | \\ H \end{array}$$

Vodena otopina formaldehida poznata je pod imenom formalin i služi na pr. za konzervisanje anatomskih preparata, zatim za dezinfekciju i u druge svrhe.

Što se tiče karakterističnih svojstava samoga metilnoga alkohola, to treba još spomenuti, da on zapaljen lako gori, a fiziološki utječe otrovno. Njegova otrovnost nije još potpuno objašnjena, no uočimo li njegove oksidacijske produkte, to se među njima nalazi mravinja kiselina (H.COOH), koja također sama utječe otrovno, a iz mravinje kiseline nije dalek skok do ugljičnoga monoksida (CO), koji se u neku ruku može smatrati anhidridom mravinje kiseline, a poznat nam je kao očit krvni otrov.

E t i l n i a l k o h o l ili obični spirit ($C_2H_5.OH$) pripada među produkte velike kemijske industrije, koji se proizvode u vrlo znatnim količinama i to nesamo za pripremu alkoholskih pića, nego i za vrlo mnoge druge tehničke i naučne svrhe.

Kao izlazni materijal za fabrikaciju običnoga spirita služe ponajvećma prirodnine, koje u sebi sadrže što veću količinu s k r o b a i l i a m i l u m a. To su na pr. kukuruz, plodovi žita-

rica, krumpir itd. Dalje prave mnoge velike tvornice spirit iz preostatka kod fabrikacije sladora, što ga zovu melasa. Ta melasa ima u sebi još dosta velik procenat sladora (katkada i do 50%), ali je taj slador onečišćen toliko i takvim primjesama, da se ne može iz te melase izlučiti u čistu stanju.

Između skrobnih tvari i sladora ima izvjesna kemijska veza i to zato, što se skrobne tvari mogu pretvoriti relativno lako u slador. Obrnuto, držimo, da se u bilju skuplja rezervna hrana u nekim organima kao skrob, kojemu je podrijetlo u sladoru. Osnovni proces za fabrikaciju spirita razvija se na jednom karakterističnom svojstvu sladora, a to je, da slador može utjecajem kvaščevih gljivica provreti, t. j. tako se raspasti, da iz molekule sladora nastanu molekule etilnoga alkohola, a uz njih uglavnom još i molekule ugljičnoga dioksida. Taj proces možemo shematski prikazati jednadžbom, u kojoj nam slador predstavlja ona sladorna tvar, što je zovemo glukoza i za koju ćemo čuti kod proučavanja sladora, da zauzima među sladornim tvarima centralno mjesto. Dakle ovako:

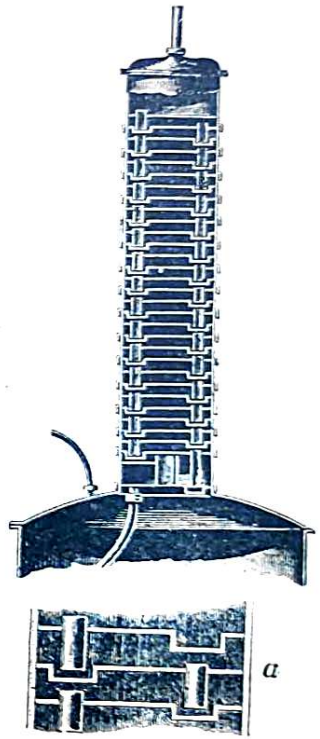
$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5{\cdot}OH + 2\ CO_2$$

Prvi dio fabrikacije spirita je pretvaranje skrobnih tvari u glukozu. Zato se i zove saharifikacija. Taj proces vrši se spomoću jednoga fermenta, što ga ima u dovoljnoj količini u ječmu, kad počne klijati. Sam fermenat zove se dijastaza i pripada mu u zadatak, da pretvara u sjemenkama ječma skrob, rezervnu hranu, u slador, koji služi za hranu klici, koja se razvija.

Pravi li na pr. tvornica spirit iz krumpira, to ga ona najprije preugrijanom vodenom parom pretvori u homogenu, napola tekuću masu. Kod temperature od neko 60—62° pomiješa se s tom masom izvjesna, relativno malena količina ječma, koji je počeo klijati. Njegova dijastaza pretvoriće za kratko vrijeme nesamo skrob, koji se nalazi u ječmu, u slador, nego i sav onaj skrob, koji se nalazi u krumpiru. Time je saharifikacija dovršena. Slador se sada nalazi u vodenoj tekućini uz ostale sastojine, što su bile u krumpiru. Doda li se toj tekućini kod temperature

od 33° kvaščevih gljivica, to će one dovesti slador u stadij vrenja i on će se raspasti onako, kako smo naprijed napisali, u ugljični dvokis i etilni alkohol. Zbog velike količine ugljičnog dvokisa, tekućina, koja sadržaje u sebi još i neotopljenih i poluotopljenih tvari, obilno se pjeni.

Kad je sav slador provreo, pristupa se k trećem postupku u fabrikaciji spirita, a to je odjeljivanje, koliko se može, što čistijeg alkohola od vode i od sviju ostalih sastojina provrele tekućine. Koncentracija alkohola u toj tekućini doseže do neko 18%. Ako se pak sada ta tekućina podvrgne kontinuisanoj destilaciji u posebnim aparatima, što nam ih prikazuje naša slika, i koji spolja izgledaju kao visoki stupovi, a iznutra su pregrađeni pretincima, gdje se hvata destilat, polazi za rukom u tim kolonama skupiti alkohol, kojemu koncentracija doseže do 90%. U kotlovima, iz kojih se destiluje, preostaje žitka masa, koja se naziva šlempa i koja ima u sebi hranljivih tvari, pa služi domaćim životinjama za hranu ili za fabrikaciju potaše.



Slika 13. Kolone za kontinuisanu destilaciju spirita.

Sirov spirit vadi se iz kolona i podvrgava se nanovo brižnoj destilaciji, koja se zove rektifikacija, a u bitnosti je svojoj frakcionovana destilacija, na osnovi toga, što etilni alkohol vrije već kod 78° C. Poradi toga može se on odijeliti gotovo posve od vode i ostalih primjesa, koje imaju više vrelište. Tako možemo prirediti destilat, u kojem je samo 96% etilnoga alkohola, i to zato, što mješavina od toliko alkohola i 4% vode ima konstantno vrelište. Preostatak u posudama, iz kojih se vršila ta destilacija, zove se patočno ulje ili patoka i sadrži u sebi više

alkohole, naročito amilni alkohol. Već smo govorili o tom, da su viši alkoholi otrovniji od etilnoga alkohola, pa zato treba o tomu voditi brigu, da u etilnom alkoholu, koji služi za pripremu alkoholskih pića, ne bude viših alkohola, t. j. patoke.

U mnoge, osobito u naučne svrhe, potreban je 100% etilni alkohol, što ga zovemo apsolutni alkohol. Hoćemo li prirediti iz 96% alkohola 100%, to najzgodnije postupamo tako, da ga u jednoj boci pomiješamo sa žeženim vapnom i onda na tu bocu najprije nastavimo povratno hladilo i zagrijavamo je izvjesno vrijeme na vodenoj kupelji. Kod toga će alkohol doći temeljito u kontakt sa žeženim vapnom, koje će vezati za sebe sv u vodu. Skinemo li povratno hladilo, pa nastavimo sada obično hladilo, to ćemo moći predestilovati apsolutni alkohol. Taj treba čuvati dobro zatvoren, najbolje čepom, u koji je utaknuta klorkalcijeva cijev tako, da ne dolazi u kontakt s vlažnim uzduhom.

Apsolutni alkohol navlači vlagu i kod miješanja s vodom on se ugrije, a volum mješavine manji je od zbroja voluma izmiješane vode i alkohola. Te pojave kao i pojava, da 96% alkohol ima konstantno vrelište, dovele su neke istraživače, u prvom redu Mendelejeva, na misao, da se miješanjem alkohola i vode stvaraju u neku ruku spojevi između vode i alkohola, t. zv. hidrati, koji prema tome egzistiraju u takvoj tekućoj mješavini. Egzistenciju takvih hidrata u otopini dokazao je pisac ove knjige tako, da je otapao poznate količine alkohola i vode u benzolu i određivao depresiju ledišta benzola. Mjesto da takva depresija pravilno pada s povećanjem broja otopljenih molekula alkohola i vode, ona raste, t. j. voda i alkohol se u tim prilikama združuju u kompleksne molekule, koje možemo smatrati alkoholovim hidratima.

Budući da određenje količine alkohola u vodenima alkoholskim tekućinama ima veliku praktičnu vrijednost, to su kemičari izradili empirijske tabele vanredno tačnim određivanjem specifičnih težina mješavina alkohola i vode, a njima se onda može iz specifične težine saznati volumski i utezni procenat alkohola u dotičnoj vodenoj otopini. Specifične težine određujemo sasvim tačno piknometrom, ali i areometrima, koji su upravo za takav posao udešeni, pa ih zato i zovu alkoholome-

trima. Volumski procenti veći su od uteznih procenata, pa je zato potrebno kod označivanja procenata alkohola u nekoj vodenoj tekućini istaći, da li su to volumski ili utezni procenti.

Etilni alkohol nalazi se u alkoholskim pićima, koja nastaju vrenjem sladornih tekućina. Jednako se tako iz tehnički dobivena alkohola pripremaju alkoholska pića, koja se troše u velikim količinama, osobito u onim krajevima, gdje ne uspijeva vinova loza. Velika količina običnoga alkohola troši se u industriji, pa smo i mi već čuli, da iz običnoga alkohola prave kloroform i jodoform, a još ćemo se sastati poslije s mnogim preparatima, koji se prave, bilo direktno iz alkohola, bilo da kod pripreme služi obični alkohol kao znatno pomagalo. Jednako tako služi obični alkohol i kao otapalo. Budući da zapaljen gori, to se on upotrebljava i kao spirit za gorenje, a u najnovije vrijeme prave zgodne mješavine bezvodnoga alkohola i nekih drugih lako upaljivih tekućina, koje služe kao zamjena za benzin za pogon motora. Za gorenje obično denaturišu spirit i već smo čuli, da za to služi metilni alkohol, ali i neka druga pomagala, naročito aceton i piridin. Potonji spoj daje alkoholu neugodan tek i miris, a vrlo se teško može odijeliti od alkohola. Države udaraju relativno velik porez na alkohol, koji služi za piće, pa je poradi toga takav alkohol znatno vrelo državnih prihoda. To je jedan od glavnih razloga, da se od strane državnih vlasti ne ide do kraja ususret zabrani uživanja alkoholskih pića. Jedina je Sjev. Amerika tu zabranu potpuno sprovela iako uz velike materijalne žrtve!

b) VIŠI JEDNOATOMSKI ALKOHOLI. POJAVA STEREOIZOMERIJE. Nakon etilnoga alkohola slijedi propilni alkohol ($C_3H_7 \cdot OH$), za koji smo već čuli, da opstoji u dvije strukturske izomerije. One se razlikuju po fizičkim i kemijskim svojstvima. Tako na primjer vrije normalan propilni alkohol ($CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$) kod 97° C, a izopropilni alkohol ($CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$) kod 81° C. Specifična težina normalnoga jeste 0,804, a izopropilnoga 0,789. U kemijskom pogledu daje normalni oksidacijom najprije propilni aldehid, a daljnom oksidacijom propionsku kiselinu, a izopropilni daje oksidacijom aceton, koji se daljnom oksidacijom raspada u mravinju i u octenu kiselinu.

Inače je propilni alkohol po svojim ostalim svojstvima uvelike nalik na etilni alkohol. Normalan propilni alkohol nastaje i kod fabrikacije običnoga alkohola i zato je sastavni dio patočnoga ulja. Izopropilnoga alkohola nema u patoci.

Slijedi butilni alkohol (C_4H_9OH). Za njega možemo napisati četiri strukturske izomerije (vidi naprijed!). Sve su one poznate i razlikuju se po svojim fizičkim i kemijskim svojstvima. Tako je vrelište normalnoga primarnog butilnog alkohola kod 117°, a normalnoga sekundarnog kod 100°. Vrelište izobutilnoga primarnog alkohola je kod 107°, a izobutilni tercijarni alkohol je kruto tijelo, koje se tali već kod 25,5° C. Tehnički priređuju normalni butilni alkohol posebnim vrenjem skroba utjecajem bakterija, koje se zovu amilobakter, i iz glicerina spomoću izvjesnih gljivica. Tercijarni izobutilni alkohol može se prirediti reakcijom od Grignarda, o kojoj će biti poslije govora.

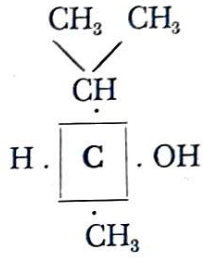
Pokušamo li napisati strukturske izomerije amilnoga alkohola ($C_5H_{11} \cdot OH$), to će nam poći za rukom napisati 8 takvih izomerija, koje su sve zaista i poznate, pa im imena, formulu i vrelišta navodimo u ovoj tabeli:

1. normalni primarni	$CH_3(CH_2)_3 . CH_2 OH$	137°
2. izobutilni karbinol	$(CH_3)_2 . CH.CH_2.CH_2OH$	131°
3. sekundarni butilni karbinol	$CH_3.CH(C_2H_5) . CH_2 OH$	128°
4. metilni propilni karbinol	$CH_3(CH_2)_2 . CHOH . CH_3$	119°
5. metilni izopropilni karbinol	$(CH_3)_2 . CH . CHOH . CH_3$	112,5°
6. dietilni karbinol	$C_2H_5 . CHOH . C_2H_5$	117°
7. dimetilni etilni karbinol	$(CH_3)_2 . C . (OH) . C_2H_5$	102°
8. tercijarni butilni karbinol	$(CH_3)_3 . C . CH_2OH$	112°

Imena tih izomerija izvedena su tako, kao da su one derivati metilnoga alkohola, koji zovu još i karbinol.

Neki od tih alkohola nalaze se, u relativno dosta velikoj količini, u patočnom ulju. Najviše ima tamo izobutilnoga karbinola, koji se ističe neugodnim mirisom i time da draži na kašalj. On se vadi iz patočnoga ulja i služi za pripremu izvjesnih spojeva u tehnici i u parfimeriji.

Jednu ćemo izomeriju, od naprijed navedenih (5.), još napose napisati:



Kod pobližega proučavanja te izomerije pokazalo se, da ta tekućina pokazuje jedno karakteristično optičko svojstvo. Ona naime zaokreće ravninu polarizovanoga svijetla iz njezina smjera širenja. To optičko svojstvo nazvano je optička aktivnost i vrlo je znatno za proučavanje organskih kemijskih spojeva.

Dok se obično svijetlo može širiti od svoga izvora u svim ravninama, to je polarizovano svijetlo, što ga na pr. dobijemo propuštanjem običnoga svijetla kroz Nicolovu prizmu, karakterizovano upravo time, da se rasprostire u jednoj ravnini, koju onda nazivamo ravnina polarizovanoga svijetla. Ima takvih krutih, prozirnih minerala, koji su optički aktivni, t. j. koji skreću ravninu polarizovanoga svijetla, kad ono ima prilike da kroz njih prolazi, bilo nadesno bilo nalijevo, a još više ima takvih tekućina dotično otopina, koje pokazuju to karakteristično optičko svojstvo. Zato su tomu svojstvu posvećivali pažnju i mineralozi i kemičari, pa je već na pr. veliki Pasteur nagoviještao, da je razlog optičkoj aktivnosti nekoga kemijskog individuuma jamačno u asimetrijskoj građi njegovih molekula. Kad su kemičari pobliže stvorili sliku o unutrašnjoj građi molekula i promatrali strukturu organskih spojeva, palo im je u oči, da kod jednoga te istog strukturskog izomera nastupaju jedna optički inaktivna modifikacija i osim nje dvije optički aktivne modifikacije samo onda, kad se u molekuli, dotično u strukturi molekule nalazi jedan takav ugljikov atom, koji možemo nazvati asimetrijski ugljikov atom. To je takav ugljikov atom, kod kojega su za četiri njegove valencije vezane četiri različite jednovaljane atomske skupine, kako to na pr.

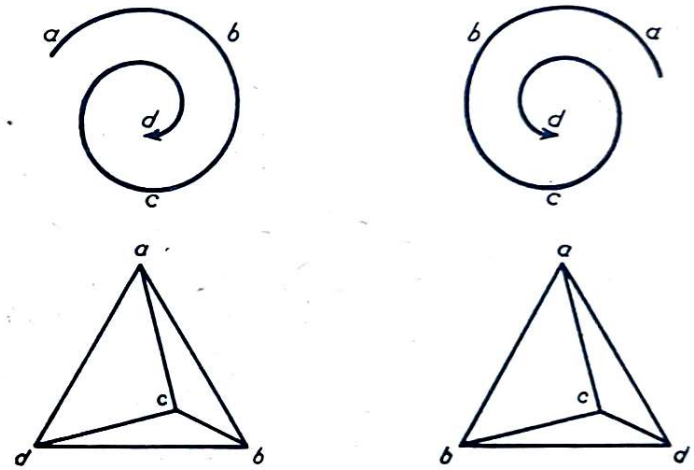
lijepo vidimo na prije napisanoj strukturi jednoga od izomernih amilnih alkohola. To je po redu u našoj tabeli peti amilni alkohol, koji se zove po novoj ženevskoj konvenciji, metilni (CH_3) izopropilni ($CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$) karbinol, a to znači da je to sekundaran alkohol, gdje je za karbinolski preostatak vezan metilni i izopropilni jednovaljani radikal. Toliko s obzirom na nomenklaturu.

Nas interesuje sada taj alkohol zato, što je u njemu onaj ugljikov atom, na kojem se nalazi hidroksil, asimetrijski i zato on opstoji u t r i optičke izomerije. Jedna je izomerija i n a k t i v n a, druga je optički d e s n a, a treća je optički l i j e v a. Sva ostala svojstva, i fizička i kemijska, kod toga amilnog alkohola jesu jednaka kod sve tri optičke izomerije.

Javlja se zato pitanje, kako mogu kod iste strukturske izomerije da budu tri različita oblika s obzirom na optičku aktivnost. Dok sama optička aktivnost ima svoj uzrok u asimetrijskoj građi molekule, to pojava triju modifikacija jednoga te istog individuuma ima, prema mišljenju, što ga je još god. 1874. jasno izrekao teorijski kemičar v a n ' t H o f f, razlog svoj u r a z l i č i t o m p o r e đ a j u pojedinih skupina kod iste strukturske izomerije u p r o s t o r u. Prema tome optičke izomerije nazivamo još i prostorne ili stereoizomerije.

V a n ' t H o f f je predložio, da ćemo najlakše razumjeti optičke izomerije, ako sebi zamislimo asimetrijski ugljikov atom dotičnoga organskog spoja smješten u sredini regularnoga t e t r a e d r a, a atomi dotično atomske skupine vezane za nj, da se nalaze na četiri ugla toga tetraedra. Načinimo li sebi takav tetraedar, ali tako, da nam jedna crna kuglica predočuje asimetrijski ugljikov atom, a na četiri kovinske šipke, koje su jednako duge i koje su uperene spram četiri ugla regularnoga tetraedra, da se nalaze četiri raznobojne kuglice, to ćemo stavivši pred ogledalo takav model vidjeti, da se on ne pokriva sa svojom slikom u zrcalu nego da je red jednih te istih kuglica kod slike u ogledalu drugojačiji u prostoru, negoli kod samoga modela. Onako otprilike, kao što kad držimo pred ogledalom desnu ruku, a vidimo u ogledalu lijevu. Poradi toga dolazimo do zaključka, da prije navedeni izoamilni alkohol imade jedanput svoje razli-

čite skupine, koje možemo označiti slovima *a*, *b*, *c* i *d* onako smještene u prostoru, kako to vidimo na prvom tetraedru na našoj slici, a drugiputa onako, kako to vidimo na drugom tetraedru na našoj slici. Poradi toga možemo sebi lako predočiti, kako nam to pokazuju krivulje iznad jednoga i drugog tetraedra, da



Slika 14. Tetraedri, koji predočuju desnu i lijevu optičku izomeriju.

ista asimetrijska građa neke molekule, može jedanput dovoditi do skretanja ravnine polarizovanoga svijetla nadesno, a drugiput nalijevo.

Naprijed smo već istakli, da osim optički desne modifikacije amilnoga alkohola i optički lijeve opstoji kod iste strukturske izomerije i jedna optički i n a k t i v n a. Kako se to slaže s predodžbom o asimetrijskom ugljikovu atomu i v a n ' t H o f f o v i m tetraedrom? Je li uzrok optičke aktivnosti u prostornoj građi molekula, to mi možemo govoriti o desnim i lijevim molekulama i možemo sebi zamisliti takvu mješavinu jednih i drugih, u kojoj će biti po broju polovica desnih, a polovica lijevih molekula. Budući da te molekule, na pr. kod t e k u ć i n e kakva je naš amilni alkohol, ne miruju na istome mjestu, nego se neprestano međusobno muvaju i miješaju, to lako možemo zamisliti, da se polarizovano svijetlo kod prelaženja kroz ovakvu mješavinu desnih i lijevih molekulâ, neće skrenuti ni na desnu ni

na lijevu stranu iz svoje ravnine rasprostranjenja, nego će proći kroz tu mješavinu kao kroz optički inaktivnu tvar.

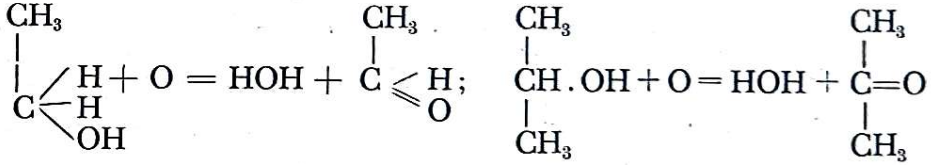
Tako smo upoznali u kratkim crtama pojavu optičke aktivnosti i pojavu optičke izomerije ili stereoizomerije. Mi ćemo se s tom pojavom sastati još kod mnogih organskih spojeva, pa ćemo vidjeti, da se zgodnim aparatima, koji se zovu *polarimetri*, može mjeriti kut optičke aktivnosti, i da je veličina toga kuta u jednu ruku karakteristična fizička konstanta, što je zovemo *specifična rotacija* za dotičan organski spoj. Tako na pr. onaj aktivni amilni alkohol, koji se nalazi upravo u patočnom ulju ima lijevu optičku aktivnost, a kut specifične njegove rotacije iskazujemo ovako: $[\alpha]_D = -5{,}90^0$.

U drugu ruku, kako to možemo naći u našoj knjizi o analitskim kemijskim vježbama, može se mjerenjem kuta optičke aktivnosti odrediti zgodnim aparatima količina nekoga optički aktivnoga organskoga spoja u nekoj otopini, na pr. količina sladora glukoze u čovječjoj mokraći.

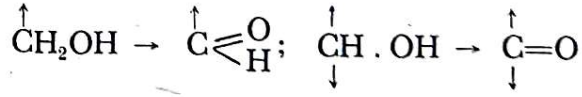
Nakon amilnoga alkohola slijede alkoholi sa sve većim brojem ugljikovih atoma u molekuli, i dakako, sa sve većim brojem izomerija, u prvome redu strukturskih. Oni su sve gušće tekućine, a od $C_{12}H_{25} \cdot OH$ već su kod obične temperature kruta tjelesa. Od krutih jednoatomskih alkohola spomenućemo *cetilni alkohol* ($C_{16}H_{33} \cdot OH$), jer je on glavni sastav posebne voštane tvari, koja se nalazi u kitovoj glavi i zove se *cetaceum*. Zatim *miricilni alkohol* ($C_{30}H_{61} \cdot OH$), koji se nalazi u *pčelinjem vosku*, pa ga možemo iz te prirodnine i prirediti u čistu stanju. Toliko o najglavnijim jednoatomskim zasićenim masnim alkoholima.

OKSIDACIJSKI PRODUKTI JEDNOATOMSKIH ALKOHOLA.

1. ALDEHIDI I KETONI. Kako nam je već poznato, jednoatomski alkoholi mogu biti primarni, sekundarni i tercijarni prema tome, na kojem je ugljikovu atomu pripojena hidroksilna skupina. Mi ih možemo raspoznati na osnovi njihovih strukturskih formula, ali i na osnovi kemijskih svojstava. U tom obziru već smo istakli, da *primarni* jednoatomski alkoholi daju oksidacijom spojeve, što ih zovemo *aldehidi*, a *sekundarni* takve spojeve, koje zovemo *ketoni*. Tijek takve oksidacije možemo promotriti na ovim primjerima:



Kako iz ovoga razbiramo, kisik kod oksidacije primarnih i sekundarnih alkohola vrši jednaku funkciju, t. j. on napokon iz jednih i iz drugih izluči dva atoma vodika, i to na onome mjestu u molekuli, gdje je bila vezana hidroksilna skupina. Tako se pretvara primarna alkoholska skupina u aldehidsku, a sekundarna alkoholska skupina u ketonsku. To možemo prikazati ovako:



Prema tomu biće općenita formula za aldehide i ketone zajednička, t. j. $C_nH_{2n}O$, dok je za primarne alkohole općenita

formula: $C_nH_{2n+2}O$. U potonjoj općenitoj formuli nije dakako apostrofisana hidroksilna skupina, zato je njezin oblik podesniji: $C_nH_{2n+1}.OH$, koju još obično zovemo i racionalnom, jer nam nadaje bit spoja. Već iz toga, što aldehidi i ketoni imaju jednako građenu općenitu formulu, slijedi, da se mogu jedni i drugi prirediti analognim metodama i da će pokazivati izvjesna slična svojstva.

Tako na pr. možemo prirediti jedne i druge nesamo oksidacijom alkohola, nego i tako, da provodimo pare, bilo primarnih bilo sekundarnih alkohola preko fino razdijeljenoga bakrenog praha kod temperature od 250—400° C. Kod toga teče glatko ova reakcija:

$$C_nH_{2n+1}OH = C_nH_{2n}O + H_2,$$

t. j. primarni alkoholi prelaze uz gubitak jedne molekule vodika u aldehide, a sekundarni u ketone.

Već smo prije spomenuli, da aldehidi prelaze daljnom oksidacijom u kiseline. Poradi toga je znatno, da se iz kiselina mogu dobiti ponovo natrag aldehidi. Ako mjesto samih kiselina uzmemo njihove soli, to ćemo prema upotrebljenim solima dobiti, bilo samo aldehid, bilo samo keton. Tako na pr. podvrgnemo li suhoj destilaciji kalcijev acetat, to će nastati prvi keton, što ga upravo poradi te priredbe iz kalcijeva acetata zovemo aceton. Reakcija teče ovako:

$$\left.\begin{matrix}CH_3.COO\\CH_3.COO\end{matrix}\right\rangle Ca = CH_3.CO.CH_3 + CaCO_3$$

Uzmemo li pak mješavinu natrijeva acetata i natrijeve soli mravinje kiseline (natrijeva formijata), pa ih u ekvivalentnim količinama podvrgnemo jednakoj suhoj destilaciji, to ćemo dobiti natrijev karbonat i aldehid prema jednadžbi:

$$\begin{matrix}CH_3.COO.Na\\H.COO.Na\end{matrix} = Na_2CO_3 + \begin{matrix}CH_3\\|\\C\lessdot^{H}_{O}\end{matrix}$$

Dalje možemo prirediti i aldehide i ketone tako, da zagrijavamo s vodom takve halogene derivate, koji imaju na jednom

ugljikovu atomu dva halogena atoma, kako nam to pokazuje ovaj primjer:

$$CH_3.CHCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CH_3.C\lessdot^{O}_{H}$$

Jednako tako pokazuju aldehidi i ketoni po izvjesnim svojim kemijskim svojstvima identičnost, i to zato, jer se prema njihovoj strukturi u jednima i drugima nalazi za ugljik vezani kisik s dvostrukim vezom. Ovakav dvostruko vezani kisik jeste razlog, da možemo s aldehidima i ketonima načiniti čitav niz znatnih adicija i supstitucija. Adicije nastaju tako, da se dvostruki vez razveže, i onda može da stupi u akciju jedna slobodna ugljikova i jedna kisikova valencija, a supstitucije vrše se tako, da namjesto dvostruko vezanoga kisika dođu novi elementi ili nove atomske skupine.

Adirati možemo aldehidima ponajprije vrlo lako elementarni vodik (H_2). To postizavamo u vodenoj otopini aldehida ili ketona natrijevim amalgamom, ili tako da prevodimo smjesu vodika i aldehidske, dotično ketonske pare preko nikaljna praha kao katalizatora. Tako ćemo dobiti na pr. iz acetaldehida natrag etilni alkohol:

$$CH_3.C\lessdot^{O}_{H} + H_2 = CH_3.CH_2.OH$$

Aldehidi i ketoni lako adiraju bezvodnu cijanovodičnu kiselinu (HCN), i to tako, da ih stavimo u kontakt s parama cijanovodika uz nekoliko kapi alkalijske tekućine, na pr. otopine sode ili kalijeva cijanida, koji utječu kao katalizator. Reakcija teče ovako s ketonom:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C{=}O\\|\\CH_3\end{matrix} + HCN = \begin{matrix}CH_3\\|\\C\lessdot^{OH}_{CN}\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Neutralizujemo li nakon toga katalizator dodatkom kiseline, to će se destilacijom u vakuumu dobiti spoj, u kojemu se nalazi

— kako iz strukturske formule vidimo — na istome ugljikovu atomu hidroksilna i cijanova skupina. Budući da spojeve, u kojima se nalazi cijanova skupina nazivamo nitrili, to se poradi prisustva hidroksilne skupine tako nastali spoj zove oksinitril. Takvi nitrili, kao i nitrili uopće, vrlo su podesni za pripremu organskih kiselina, pa je poradi toga navedena adicija cijanovodika na aldehide i ketone vrlo znatna za sintezu kiselina.

Možemo još spomenuti, da aldehidi i ketoni stupaju u reakciju s vrlo koncentrovanom otopinom natrijeva kiseloga sulfita i kod toga nastaje adicioni produkt ovako:

$$C_2H_5 . C\lessdot^{O}_{H} + NaHSO_3 = C_2H_5 . \underset{H}{\overset{}{C}} < \begin{matrix} OH \\ O . SO_2 . Na \end{matrix}$$

Prema tome je adicioni produkt nastao tako, da se u aldehidu razvezala dvostruka veza kisikova, pa se onda za kisikov atom privezao vodik iz kisela natrijeva sulfita. Taj je vodik ondje bio kao hidroksilna skupina; upravo zato vezao se preostatak natrijeva bisulfita za oslobođenu ugljikovu valenciju, ne sumporom, nego kisikom, što je preostao od hidroksilne skupine. Poradi takve veze nastali spoj dosta je labilan, pa se kod viših aldehida i ketona raspada već otapanjem u vodi u svoje komponente, od kojih je postao. Ipak su ovakvi adicioni produkti, koji se ne tope u vrlo koncentrovanim otopinama kiseloga sulfita, relativno stabilni i poradi toga znatni za čišćenje i odjeljivanje pojedinih aldehida i ketona.

Kada smo promotrili nekoliko karakterističnih adicija upoznaćemo i nekoliko supstitucijskih reakcija kod aldehida i kod ketona. U prvome redu istaknućemo utjecanje fosfornih halogenida na aldehide i ketone. Kod te reakcije stupaju dva atoma halogenih elemenata namjesto dvostruko vezana kisika u aldehidima i ketonima. Prema tomu reaguju aldehidi i ketoni drugojačije s fosfornim halogenidima, negoli alkoholi. Kod alkohola smo vidjeli, da halogeni elemenat dolazi na mjesto jedne hidroksilne skupine, dok kod aldehida i ketona teče reakcija na pr. ovako:

$$CH_3 . C\lessdot^{O}_{H} + PCl_5 = P\begin{matrix} \swarrow Cl \\ Cl \\ \searrow Cl \\ O \end{matrix} + CH_3 . C\begin{matrix} \swarrow Cl \\ Cl \\ \searrow H \end{matrix}$$

Iz toga razbiramo, da su aldehidi i ketoni podesan materijal za pripremu halogenih diderivata.

Kao osobito znatnu reakciju na aldehide i ketone upoznaćemo utjecanje hidroksilamina na njih, dotično takvih komplikovanih organskih spojeva, u kojima se nalazi preostatak diamina ili hidrazina. Reakcija s hidroksilaminom teče ovako:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2N . OH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}N . OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Tako nastali spojevi zovu se oksimi i prema tome, da li su načinjeni od aldehida, aldoksimi, a od ketona ketoksimi. Ta je reakcija znatna zbog toga, što se od oksima može doći do drugih znatnih daljnih organskih spojeva.

Analogno reaguje s aldehidima i ketonima, dotično sa spojevima, koji imaju u sebi aldehidsku ili ketonsku skupinu — a među te pripadaju na pr. neki sladori — spoj, što se zove fenilhidrazin, a po svojoj strukturi pripada među aromatske spojeve. U njemu je preostatak benzola vezan za preostatak hidrazina ili diamina tako, da je svaki od njih izgubio po jedan vodikov atom. Reakcija s fenilhidrazinom teče ovako:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\lessdot^{H}_{O} \end{matrix} + C_6H_5 . NH . NH_2 = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\lessdot^{H}_{N . NH . C_6H_5} \end{matrix}$$

Kod toga nastali produkti zovu se hidrazoni, dotično, kod sladora nešto komplikovaniji (mogu se vezati jedna ili dvije fenilhidrazinske molekule), osazoni. Budući da su to ponajvećma dobro kristalizovane tvari — osobito osazoni — to se tom

reakcijom služi organska kemija za dokazivanje prisustva dvovaljane karbonilske skupine (CO) u organskim spojevima. Zato ćemo se s tom reakcijom sastati osobito kod već spomenutih sladora, u kojima se takve skupine nalaze.

Kada smo upoznali glavna općenita svojstva, koja su zajednička i aldehidima i ketonima, promotrićemo ih ukratko još i napose.

a) ALDEHIDI. Ime tih spojeva potječe odatle, što nastaju oksidacijom primarnih alkohola tako, da im kisik oduzme dva atoma vodika. To će reći, oni su, latinski kazano, alcohol dehydrogenatus, a od toga je skraćeno ime aldehid. Oni čine homologni niz općenite formule $C_nH_{2n}O$, a u strukturi svakoga člana nalazi se dvostruko vezani kisik na prvom ili na posljednjem ugljikovu atomu. Najniži član je kod obične temperature plinsko tijelo, inače je većina aldehida kod obične temperature u tekućem stanju. Odlikuju se bodljivim i neugodnim mirisom. Niži članovi u homolognom nizu miješaju se potpuno s vodom.

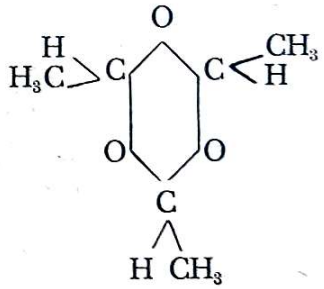
Upoznali smo već prije metode za pripremanje aldehida, pa nam je ovdje istaći nekoja zasebna karakteristična svojstva, što ih pokazuju aldehidi za razliku od ketona.

Takvo je na pr. osobito svojstvo, da molekule aldehida, uz povoljne uvjete, stupaju međusobno u reakciju. Kod toga dolazi do pojave, što je možemo nazvati polimerizacija aldehida, t. j. združenje izvjesnoga broja aldehidskih molekula u jedan novi spoj tako, da se iz njega može opet aldehid regenerisati. Naprotiv mogu se molekule aldehida tako međusobno združiti, da se dobije nov spoj, iz kojeg se ne mogu više lako da dobiju komponente, od kojih je nastao. Ta pojava, također karakteristična za aldehide, naziva se kondenzacija.

Polimerizaciju jednoga aldehida, na pr. acetaldehida, izazvaćemo najlakše tako, da mu dodamo nekoliko kapi koncentrovane sumporne kiseline. Ona ima kod toga ulogu katalizatora. Kod toga ćemo opaziti, da će se tekućina ugrijati i naglo početi vreti. Radimo li to u epruveti, tekućina će, zbog utjecanja koncentrovane sumporne kiseline na acetaldehid, nešto potamnjeti od izlučena ugljika, ali nakon dovršene reakcije mi

ćemo tačnim istraživanjem moći konstatovati, da je utjecajem prisustva sumporne kiseline kao katalizatora prešao acetaldehid, koji vrije kod 22° C, u jednu novu tekućinu, koja vrije tek kod 124° C. Analizujemo li tu novu tekućinu, naći ćemo istu empirijsku formulu, koju ima i acetaldehid ($CH_3 . CHO = C_2H_4O$). No odredimo li molekulsku težinu toj novoj tekućini, to ćemo dobiti broj, koji odgovara potrostručenoj empirijskoj formuli ($C_6H_{12}O_3 = 132$).

Proučavamo li svojstva toga novonastaloga tijela, to ćemo najprije moći konstatovati, da ga lako možemo pretvoriti opet u obični acetaldehid, na pr. destilacijom s razrijeđenom sumpornom kiselinom. Poradi toga zaključujemo, da se tri molekule acetaldehida nijesu združile tako, da bi bile međusobno čvrsto povezane ugljikovim atomima, nego da se kod te polimerizacije dvostruka veza kisikova razvezala, a onda su se međusobno povezale tri molekule acetaldehida preko kisikovih atoma, kako nam pokazuje ova strukturska formula za taj spoj, koji se zove paraldehid:



O tom spoju i njegovim svojstvima biće još govora kod acetaldehida.

Kondenzaciju aldehidskih molekula polučićemo dodatkom lužine. U tu svrhu uzećemo i opet acetaldehid, ali sada u vodenoj otopini. Dodamo li toj vodenoj otopini koncentrovane lužine i onda mješavinu zagrijemo, to će se tekućina obojati i nakon nekoga vremena izlučiće se iz nje žutocrvena amorfna masa, koju nazivamo aldehidska smola. No ako smo otopini aldehida dodali samo malo razrijeđene lužine, to ćemo se pobližim proučavanjem promjene, koja je zbog toga nastala s alde-

hidom, moći uvjeriti, da se on pretvorio u jednu novu tekućinu. Ona ima također isti empirijski sastav kao i acetaldehid, ali odredimo li joj molekulsku težinu, to ćemo konstatovati, da je faktična formula dva puta veća ($C_4H_8O_2$). Tako nastali novi spoj zove se aldol i pokazuje svojstva aldehida. To će reći, da se kod združivanja dviju molekula acetaldehida u aldol nijesu pogubile obje aldehidske njihove skupine, nego je jedna od njih ostala čitava. Budući da oksidacijom aldola dobivamo kiselinu sa četiri ugljikova atoma u molekuli, to odatle zaključujemo, da su se dvije molekule acetaldehida kondenzovale u aldol tako, da su se međusobno povezale ugljikovim atomima. Zato stvaranje aldola prikazujemo ovom jednadžbom:

$$CH_3 . C\leqslant^{H}_{O} + HCH_2 . CHO = CH_3 . C\begin{cases} H \\ CH_2 . CHO \\ OH \end{cases}$$

Pogledamo li strukturu aldolovu, to vidimo, da on ima u sebi i alkoholsku i aldehidsku skupinu. Odatle mu i ime, koje je načinjeno od riječi aldehidalkohol tako, da je srednji dio iz te riječi ispao. Aldol ima jedno osobito svojstvo, a to je, da se daljim dodatkom lužine, a i drugim zgodnim katalizatorima kondenzuje u sve veće molekule, ali jamačno uz gubitak vode. Tako je nastala jamačno i naprijed spomenuta masa, nazvana aldehidska smola. Ona je dakle produkat daljne kondenzacije aldola.

Osim što se aldehidi rado polimerizuju i kondenzuju, oni se još i rado spajaju s alkoholima. Takvi se spojevi zovu acetali. Priređujemo ih tako, da kuhamo mješavinu aldehida s obiljem 1% otopine klorovodika (HCl) u alkoholu. Najprije nastaje adicioni produkat od alkohola i aldehida, no nazočna solna kiselina utječe kao jak katalizator tako, da se stvori, uz gubitak vode, novo tijelo, nazvano acetal. No taj katalizator utječe i u protivnom smjeru, t. j. on pospješuje i reakciju između acetala i vode, kod koje ponovo nastaju alkohol i aldehid. Zato predočujemo postanak acetala ovakvom reverzibilskom reakcijom:

$$CH_3 . C\leqslant^{H}_{O} + \begin{matrix} C_2H_5 . OH \\ C_2H_5 . OH \end{matrix} \rightleftarrows HOH + CH_3 . C\begin{cases} H \\ O . C_2H_5 \\ O . C_2H_5 \end{cases}$$

Iz te reakcije razbiramo, da se acetali raspadaju utjecajem vode. Zato je potrebno kod njihova priređivanja raditi u prisustvu tvari, koje neutralizuju utjecaj vode. Acetali se onda mogu odijeliti destilacijom u vakuumu, te predstavljaju bezbojne tekućine, ugodna mirisa. Još lakše negoli vodom raspadaju se acetali u svoje komponente kuhanjem s kiselinama; ali u čistu stanju ne utječu na njih lužine.

Dalje je znatno za sve aldehide osim prvoga u homolognom njihovu nizu, formaldehida, da reaguju s amonijakom tako, da stvaraju adicioni produkat, koji zovemo naprosto aldehidamonijak. Tako na pr.:

$$CH_3 . C\leqslant^{H}_{O} + NH_3 = C_2H_4O . NH_3$$

Reakciju između aldehida i amonijaka ne možemo izvesti, da naprosto pomiješamo u epruveti aldehid i amonijak, nego za to treba oprezno pomiješati tekući amonijak s acetaldehidom, pa će se aldehidamonijak izlučiti kao bijeli kristali. Taj adicioni spoj također lako polimerizuje, a ujedno se i lako otapa u vodi. Kiseline ga cijepaju u komponente, a lužine ne.

Napokon još ćemo istaći znatno svojstvo aldehida, da se oni lako oksiduju na kiseline, o čemu je već u više navrata bilo govora. Upravo zato aldehidi utječu reduktivno, kako to na pr. u analitskoj kemiji pokazujemo redukcijom srebra, iz amonijakove otopine srebrnoga nitrata, spomoću vodene otopine, bilo najprostijega aldehida, a to je formaldehid, bilo sladorom glukozom, koji u svojoj strukturi ima također aldehidsku skupinu.

Samu oksidaciju aldehida nascentnim kisikom prikazujemo — kako smo o tom već govorili — ovako:

$$\overset{\uparrow}{C}\leqslant^{O}_{H} + O = \overset{\uparrow}{C}\leqslant^{O}_{OH}$$

No u novije vrijeme iznio je Wieland na eksperimentima osnovanu misao, da oksidacija aldehida na kiselinu teče

tako, da aldehid najprije čini adicioni spoj s vodom. Onda se iz toga spoja izlučuje elementarni vodik, koji se opet s kisikom, koji tobože vrši oksidaciju, združi u vodu, a preostatak je kiselina. To razbiramo iz ovako napisanih jednadžbi:

$$CH_3 . C\lessgtr^{O}_{H} + HOH = CH_3 . CHO . HOH$$

$$CH_3 . C\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases} = CH_3 . COOH + H_2; \quad H_2 + O = H_2O$$

Kao dokaz za tu svoju misao uzima W i e l a n d to, što bezvodni aldehid, kad dođe u doticaj sa suhim srebrnim oksidom (Ag_2O) uopće ne reaguje, dok u prisustvu vode odmah nastupi žestoka oksidacija aldehida na kiselinu, dotično redukcija srebrnoga oksida na elementarno srebro.

Prelazimo sada na pojedine članove homolognoga niza aldehida. Oni se redaju ovako:

$H . C\lessgtr^{O}_{H}$ formaldehid

$CH_3 . C\lessgtr^{O}_{H}$ acetaldehid

$C_2H_5 . C\lessgtr^{O}_{H}$ propionaldehid

$C_3H_7 . C\lessgtr^{O}_{H}$ butiraldehid

Imena pojedinih članova građena su prema kiselinama, koje nastaju njihovom oksidacijom. Na pr. $C_3H_7 . COOH$ je maslačna kiselina = Acidum butyricum.

Prvi član f o r m a l d e h i d ima dakle ime prema mravinjoj kiselini (Acidum formicicum = H . COOH). Formaldehid se priređuje naveliko tehnički, kako smo već čuli, oksidacijom drvne žeste. Ta oksidacija vrši se najprostije tako, da se provodi smjesa uzduha i para drvne žeste kroz cijevi, u kojima se nalazi užarena bakrena spirala. Kad jedanput reakcija započne, bakrena će spirala ostati usijana, premda je više i ne zagrijavaju. Formaldehid postaje i drugim mnogim procesima, pače i

prirodnima, pa se tako na pr. drži, da je on prvi produkat asimilacije ugljičnoga dioksida i vode, toga najznatnijega prirodnog procesa, koji se vrši u zelenom bilju. Zato taj proces obično shematski predočujemo ovakvom prostom jednažbom:

$$CO_2 + H_2O = O_2 + H . C\lessgtr^{O}_{H}$$

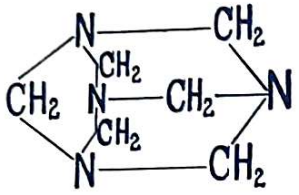
O uvjetima toga znatnog procesa biće potanje govora u biokemiji.

Laboratorijskim ili tehničkim metodama priređeni formaldehid jeste kod obične temperature plin vrlo bodljiva mirisa, koji se može ohlađivanjem pretvoriti u tekućinu. Vrelište njeno jeste kod —20° C. Već kod te temperature, a još većma kod viših temperatura, molekule se formaldehida polimerizuju, pače i uz eksploziju. Držimo li vodenu otopinu — a u vodi se vrlo lako otapa — nad koncentrovanom sumpornom kiselinom, to će iz te otopine nešto formaldehida ishlapiti, a ostatak prijeći će polimerizacijom u b i j e l u k r i s t a l i n s k u m a s u. Zagrijavanjem te mase dobijemo iz nje ponovo formaldehid, što je dokaz, da je ona zaista samo njegov polimer.

Što se tiče ostalih svojstava toga prvog člana u homolognom nizu, to valja istaći i na ovome mjestu, da obično prvi član u homolognom nizu izvjesnih grupa organskih spojeva odstupa donekle od tipskih svojstava, što ih pokazuju ostali članovi. Tako na pr. formaldehid ne prelazi s amonijakom uz one uvjete, kako to čine drugi aldehidi, u aldehidamonijak, nego se stvara komplikovan spoj, koji ima ime h e k s a m e t i l e n t e t r a m i n ($C_6H_{12}N_4$), a služi kao lijek pod imenom urotropin, pa je kristalinska higroskopna masa, bazičnoga karaktera. On nastaje prema ovoj reakciji:

$$6\ H . C\lessgtr^{O}_{H} + 4\ NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6\ HOH$$

Tomu spoju daju ovakvu strukturu, pa mu je prema toj strukturi dano i naprijed navedeno ime h e k s a m e t i l e n t e t r a m i n:



Dalje formaldehid ne stvara s jakom lužinom aldehidsku smolu, nego se raspada ovako:

$$2\ H.C\lessgtr^{O}_{H} + KOH = CH_3.OH + HCOOK,$$

t. j. daje metilni alkohol, iz kojega je postao, i kalijevu sol mravinje kiseline (kalijev formijat).

Sa slabim bazama kao $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ te uz karbonate, osobito netopljive, pokazuje pojavu aldolske kondenzacije, koju su poglavito proučavali B u t l e r o w, L ö w i E. F i s c h e r. Tom kondenzacijom nastaju tvari sladornog karaktera tako, da se 6 molekula formaldehida (iz trioksimetilena) vežu u jednu molekulu sladora prema shemi:

$$HC\lessgtr^{O}_{H} + H.C\lessgtr^{O}_{H} + H.C\lessgtr^{O}_{H} + H.C\lessgtr^{O}_{H} + H.C\lessgtr^{O}_{H} + H.C\lessgtr^{O}_{H} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C.OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.C\lessgtr^{O}_{H} = C_6H_{12}O_6$$

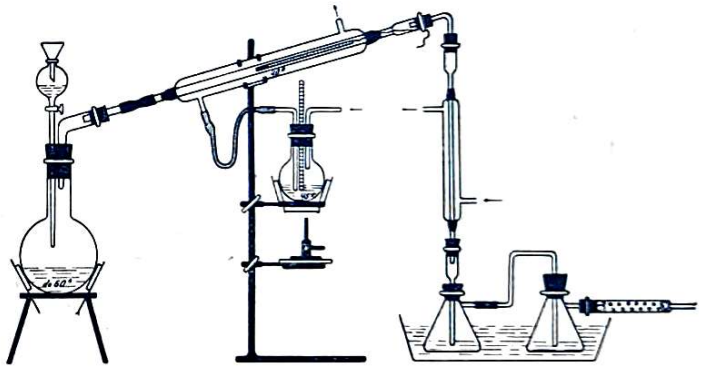
Kako taj slador potječe od formaldehida, dobio je ime f o r m o z a. Budući da je ta reakcija od vanrednog biokemijskog značenja, to će o njoj biti još govora u biokemijskom dijelu ove knjige.

Kako smo već spomenuli, formaldehid kao plin, lako se otapa u vodi. Upravo se i ponajvećma i upotrebljava kao 40% vodena otopina, koju zovu f o r m a l i n. Ona služi za dezinfekciju i poglavito za konzervisanje i preparisanje anatomskih preparata. Stavimo li na pr. u formalin žumance kokošjega jajeta, to će se žumance za kratko vrijeme stvrdnuti, ali će zadržati

svoj oblik i boju, a povrh toga zadobiti elastičnost tako, da ga možemo rezati nožem u tanke listiće.

U toj vodenoj otopini, što je zovemo formalin, ne nalazi se formaldehid u obliku svojih slobodnih molekula, nego najvećim dijelom u obliku različnih polimera. Zato se ona lako i zamuti.

Drugi član, a c e t a l d e h i d, jeste jedan od glavnih predstavnika aldehida, i mi smo imali prilike, da ga već svestrano upoznamo, jer smo na njemu obično promatrali karakteristična svojstva aldehida. Osim već teorijski navedenih metoda za pripremu acetaldehida prikazaćemo ovdje kako se jedna takva metoda u p r a k s i z a i s t a i p r o v o d i. Za to služi aparatura, što je vidimo na našoj slici. Ona se čini dosta komplikovano



Slika 15. Aparatura za pripremu acetaldehida.

izrađena. U veliku tikvicu, što je vidimo na lijevoj strani naše slike, stavimo mješavinu zrnastoga kalijeva dikromata i tople vode. K toj mješavini puštamo polako iz lijevka za odjeljivanje kap po kap smjesu običnoga alkohola i koncentrovane sumporne kiseline. Bocu ozdo lako zagrijavamo tako, da u njoj ne prijede temperatura 60° C. Kalijev dikromat će u tim prilikama oksidovati etilni alkohol odmah na acetaldehid, a kako je vrelište ovoga potonjeg već kod 22° C, to će acetaldehid prelaziti odmah u paru i prolaziti kroz dva hladila nastavljena na tikvicu. Prvo, spram tikvice nagnuto hladilo drži se spomoću vode, koju zagrijevamo do 45° u posebnoj tikvici, na temperaturi od 40°, koju nam pokazuje u to hladilo spušteni i na bakrenu žicu obje-

šeni termometar. To koso hladilo ima zadatak, da s acetaldehidom ne predestiluju pare alkohola (vrelište 78° C) i eventualno vodene pare, nego da se kondenzuju i vrate u tikvicu. Acetaldehid ide u obliku para dalje do vertikalnoga hladila, koje ohlađujemo h l a d n o m vodom, pa se zato u njemu kondenzuje u tekućinu, koja kaplje u jednu, dotično dvije, međusobno udružene predloške, što ih držimo u hladnoj smjesi. U njima se kao otapalo za hvatanje acetaldehida nalazi potpuno bezvodni etar. Da ne može vlaga s uzduhom doći u ove predloške, vodi iz njih na kraju cijev ispunjena kalcijevim kloridom.

Tako saberemo u obje predloške u bezvodnom etru bezvodni acetaldehid. Te predloške treba dobro hladiti, a da mognemo odijeliti etar i acetaldehid, to uvodimo u tu smjesu također kod niske temperature, nakon izvršene destilacije, potpuno suh plinski amonijak (NH_3). Kako nam je poznato, doći će u tim prilikama do tvorbe k r u t o g a l d e h i d a m o n i j a k a. Taj krutak saberemo i oslobodimo od zaostaloga na njemu etra u eksikatoru. Hoćemo li iz toga preparata dobiti sam acetaldehid, to ga treba rastvoriti sa četiri i po puta tolikom težinom 33% sumporne kiseline, a onda predestilovati s vodene kupelji u predlošku, koju dobro hladimo hladivom smjesom. Tako dobijemo čisti acetaldehid kao tekućinu, koja vrije već kod 22° C, a specifična joj je težina 0,8009. Zato je obično čuvamo u staklenim posudama zataljena grla.

Mi smo na ovome mjestu nešto potanje prikazali pripremu acetaldehida zato, da na jednom konkretnom primjeru razberemo, što je sve potrebno, da se jedna naoko prosta reakcija, kao što je oksidacija običnoga alkohola u acetaldehid, p r a k t i č n o s u s p j e h o m može sprovesti i da kod toga dobijemo zaista dotičan spoj potpuno čist.

Već smo prije upoznali pojavu polimerizacije upravo na acetaldehidu i istakli, da se kod toga dobiva tekućina, nazvana p a r a l d e h i d. Ovdje ćemo još napomenuti, da je ledište te tekućine već kod + 10°, da se lako otapa u vodi, ali lakše u hladnoj, negoli u vrućoj. Miris i ukus joj je neugodan, kao i kod samoga acetaldehida. Upravo zbog toga se taj preparat, koji inače očito hipnotski utječe, kao na pr. i kloral, ne može zgodno upotrebiti u medicini.

No osim toga polimera može se od acetaldehida prirediti analognim putem još jedan, za koji drže, da su mu jamačno molekule četiri puta veće od molekula acetaldehida. On ima ime m e t a l d e h i d, kruto je tijelo i kristalizuje u lijepim iglicama, koje počinju sublimovati kod 150°. Njega najizdašnije pripremaju tako, da k veoma ohlađenom acetaldehidu dodaju razrijeđenu sumpornu kiselinu. Tako se dobije kruta kristalinska masa, koja se formiše u tablete, što služe pod imenom »meta« kao t. zv. kruti spirit za gorenje.

Nakon acetaldehida slijede daljni članovi, kako smo ih naprijed napisali, no mi se nećemo kod njih zadržavati.

b) KETONI. Njihova je općenita formula jednaka onoj za aldehide $C_nH_{2n}O$. No budući da su oni oksidacijski produkti sekundarnih alkohola, to najniži član treba da ima u sebi već tri ugljikova atoma. Uopće, ketone možemo zgodno sebi predočiti tako, da u centru njihove molekule stavimo dvovaljanu karbonilsku skupinu (CO), za koju su onda vezani bilo jednaki, bilo različiti alkilski radikali. Prvi keton nazivamo zbog njegove priredbe iz acetata a c e t o n, no možemo ga prema njegovoj strukturi nazvati d i m e t i l k e t o n ($CH_3.CO.CH_3$). Prema tomu možemo govoriti o običnim ketonima i o mješovitim ketonima. Takav potonji biće na pr. metiletilketon ($CH_3.CO.C_2H_5$).

U kemijskom obziru glavna je razlika između aldehida i ketona u tome, što ketoni oksidacijom daju kiseline, ali s manjim brojem ugljikovih atoma u molekuli, t. j. oni se oksidacijom raspadaju. Prema formuli i unutrašnjoj strukturi nekoga ketona možemo donekle unaprijed razbrati, koje će kiseline kod toga nastati, t. j. na kojem mjestu će se ketonska molekula raspasti, a preostaci onda prijeći u kiseline. Tako na pr. pogledamo li formulu navedenoga metiletilketona ($CH_3.CO.C_2H_5$), to ćemo vidjeti, da se može molekula raspasti nakon grupe CO: onda će se prednji dio oksidovati na $CH_3.COOH$, a jednako tako će i od stražnjega dijela (C_2H_5) oksidacijom nastati CH_3COOH, t. j. nastaće dvije molekule octene kiseline. No ako se molekula razdrobi odmah poslije CH_3, to će prednji dio (CH_3) oksidacijom dati mravinju kiselinu (H.COOH), a stražnji dio propionsku kiselinu s tri ugljikova atoma u molekuli ($C_2H_5.COOH$).

Što se tiče općenitih svojstava ketona, još treba istaći, da se oni ne mogu polimerizovati, ali se mogu lako kondenzovati.

Glavni predstavnik zasićenih masnih ketona jeste aceton ili dimetilketon ($CH_3.CO.CH_3$). Mi smo se s njime već po više puta sastali. Tako smo na pr. čuli, da je on produkat kemijske industrije drva, jer se javlja u tekućem destilatu kod suhe destilacije drva zajedno s nama već poznatom drvnom žestom i octenom kiselinom. Ondje ima acetona oko 0,5%. No najveća količina acetona priređuje se danas — kako je i o tom već bilo govora — suhom destilacijom kalcijeva acetata. Tu nastaje aceton prema jednadžbi:

$$\begin{matrix} CH_3.COO \\ CH_3.COO \end{matrix}\!\!>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

U novije doba priređuju aceton analogno kao i običan spirit iz skrobnih tvari, na pr. iz krumpirova skroba uz pomoć utjecaja posebnih bakterija, koje smo već spominjali kod priredbe butilnoga alkohola; kod toga procesa nastaje i sam butilni alkohol.

Aceton je bezbojna tekućina posebna mirisa, vrije već kod 56,3°, a smrzava se tek kod —93,9°. Specifična mu je težina 0,812. Upotrebljava se mnogostrano u tehnici i u kemijskim laboratorijima, kao vanredno zgodno otapalo. Po svojim pak kemijskim svojstvima on je podesan materijal za pripremu mnogih preparata. Tako smo na pr. već vidjeli, da se iz acetona priređuje jodoform, a sad ćemo ukratko prikazati, kako se iz acetona priređuje poznati hipnotik sulfonal. Priredba osniva se na sposobnosti supstitucije dvostruko vezanoga kisika, što je ima aceton, kao predstavnik ketona. Zato on može primiti u sebe jedan spoj, što ga zovemo sulfoalkohol ili merkaptan. O njemu biće govora poslije, ali već iz njegove formule razbiramo, da to nije ništa drugo, nego obični alkohol, u kojemu je kisik zamijenjen sumporom kao njemu srodnim elementom. Reakcija je ova:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,C_2H_5.SH = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{<}^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

U tako nastalu novom spoju nalazi se — kako vidimo — dvovaljani sumpor. Njega možemo lako oksidovati, na pr. kalijevim permanganatom na šestorovaljani sumpor. Time će za sebe vezati svaki atom sumpora i još dva atoma kisika, a da se molekula ne razori. Dobićemo spoj, koji ima ovu strukturnu formulu i ime sulfonal:

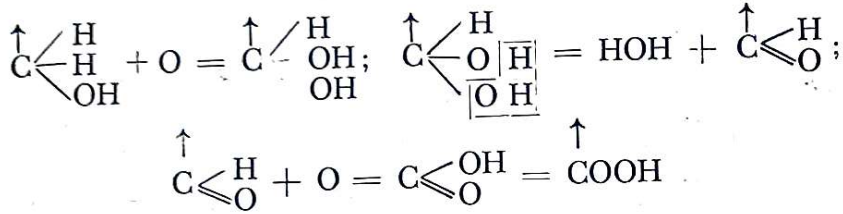
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{<}^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_5} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Proučavanjem hipnotskoga utjecanja toga, kao i drugih spojeva, pokazalo se, da to utjecanje zavisi od broja etilnih skupina (C_2H_5). Zato se hipnotsko utjecanje sulfonala može potencirati zamjenom u njemu prisutnih metilnih skupina (CH_3) etilnima.

Toliko o glavnom predstavniku zasićenih masnih ketona. Nakon njega slijede daljni članovi sa sve većim brojem ugljikovih atoma u molekuli, dotično sa sve višim alkilskim radikalima vezanima za dvije slobodne valencije karakteristične karbonilske skupine (CO) u strukturi ketona!

2. JEDNOBAZIČNE ZASIĆENE MASNE KISELINE. Njih možemo također opravdano svrstati među oksidacijske produkte jednoatomskih alkohola. One su u prvom redu oksidacijski produkti primarnih alkohola. No mi smo vidjeli, da se i oksidacijski produkti sekundarnih alkohola, t. j. ketoni, oksidacijom raspadaju u zasićene masne jednobazične kiseline. Budući da je općenita formula masnih aldehida $C_nH_{2n}O$, a od njih neposrednom oksidacijom dolazimo do zasićenih masnih jednobazičnih kiselina, to one imaju općenitu formulu $C_nH_{2n}O_2$. Tako zaista i jest, samo nastaje pitanje, kako su vezana oba ta kisikova atoma u strukturi molekula pojedinih zasićenih masnih jednobazičnih kiselina. To ćemo saznati ponajprije na osnovi toga, kako sebi

predočujemo tijek postepene oksidacije primarnih alkohola prema strukturskim formulama:

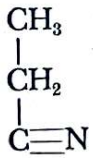


Ovo je dakako samo jedan shematski prikaz postepene oksidacije, na osnovi kojega razbiramo, da se u kiselinama nalaze oba kisikova atoma vezana za isti ugljikov atom i to jedan u obliku hidroksilne skupine, a jedan s obje svoje valencije. Poradi toga držimo, da se u jednobazičnim zasićenim kiselinama nalazi kao karakteristična skupina naprijed na svršetku napisana jednovaljana skupina, u kojoj se nalaze oba kisikova atoma i kiselinski vodik. Ta se skupina zove karboksilna skupina (COOH).

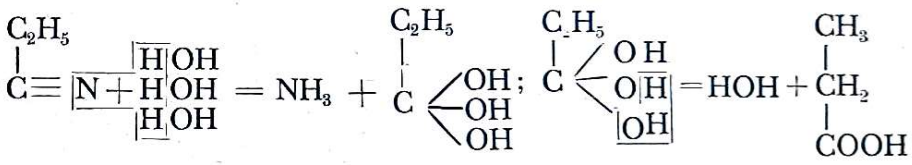
Kao dokaz, da je karboksilna skupina u kiselinama zaista tako građena, može nam poslužiti priprema kiselina iz organskih spojeva, u kojima se nalazi jednovaljana skupina, što je zovemo nitrilska ili cijanova skupina (CN). Mi smo već kod aldehida i ketona čuli, da tu skupinu možemo unijeti u organske spojeve adicijom cijanovodika u molekule aldehida i ketona. No mi možemo tu skupinu unijeti i u zasićene masne ugljikovodike po njihovim halogenim monoderivatima. Tako na pr. da reagujemo na nama već poznati etilni jodid ($C_2H_5 . J$) kalijevim cijanidom (KCN). Reakcija je ova:

$$C_2H_5J + KCN = KJ + C_2H_5CN$$

Napišemo li strukturu ovakvoga spoja, što ga možemo nazvati etilni cijanid ili etilni nitril, to će ona prema tjelesima, iz kojih je spoj nastao izgledati ovako:



Jedno od karakterističnih svojstava ovakvoga nitrila jeste, da ga možemo utjecajem vode pretvoriti u kiselinu s jednakim brojem ugljikovih atoma u molekuli; dakle u $C_3H_6O_2$. Taj proces nazivamo saponifikacija ili osapunjenje nitrila. Njega najzgodnije možemo objasniti tako, da sebi zamislimo, kako su tri molekule vode utjecale na nitril tako, da je dušik iz nitrila vezao za sebe iz svake molekule vode po jedan vodik i prešao u amonijak, a preostale tri hidroksilne skupine vezale su se za preostale tri slobodne valencije ugljikove; a kako na jednom ugljikovu atomu može egzistovati samo jedna hidroksilna skupina, to se odmah odcijepila molekula vode, a preostala je stabilna karboksilna skupina. To će reći, saponifikacija naprijed navedenoga nitrila teče ovako:



Tako prelazi cijanova skupina u karboksilnu skupinu i to je jedna od najčešćih sintetskih metoda za pripremu organskih kiselina.

Da se u karboksilnoj skupini jednobazičnih zasićenih masnih kiselina nalazi i jedan kiselinski vodik i da je on u obliku hidroksilne skupine, možemo na pr. dokazati neutralizacijom jedne takve kiseline natrijevom lužinom. Natrij iz lužine moći će zamijeniti samo jedan jedini vodik u kiselini, a to će reći, taj vodik treba da ima i posebno mjesto u strukturi kiselinske molekule. Zato držimo, da neutralizacija teče ovako:

$$CH_3.COOH + NaOH = HOH + CH_3.COONa$$

Da je pak zaista nazočna u molekuli jednobazičnih kiselina samo jedna hidroksilna skupina možemo dokazati reakcijom spomoću fosfornoga triklorida. Ta reakcija teče ovako:

$$3\ CH_3.CO.OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3\ CH_3.CO.Cl$$

acetilklorid

Zato iz svega toga slijedi, da homolognom nizu osim prvoga člana zasićenih masnih jednobazičnih kiselina možemo dati ovakvu općenitu formulu: $C_nH_{2n+1}.COOH$. Samo prvi član ima, mjesto alkilskoga radikala, atom vodika (H.COOH). Prema tomu slijede kiseline, kako je dalje navedeno, i to ovdje ćemo navesti samo članove njihova homolognoga niza s normalnom strukturom:

Ime kiseline:	formula:	vrelište:
Mravinja	H.COOH	101°
Octena	$CH_3.COOH$	118°
Propionska	$C_2H_5.COOH$	141°
Maslačna	$C_3H_7.COOH$	162°
Valerijanova	$C_4H_9.COOH$	186°
Kapronska	$C_5H_{11}.COOH$	205°
Heptilska	$C_6H_{13}.COOH$	223°
Kaprilska	$C_7H_{15}.COOH$	237,5°
Nonilska	$C_8H_{17}.COOH$	254°
Kaprinska	$C_9H_{19}.COOH$	269°
Palmitinska	$C_{15}H_{31}.COOH$	269°
Margarinska	$C_{16}H_{33}.COOH$	277°
Stearinska	$C_{17}H_{35}.COOH$	287°

Kako iz te tabele razbiramo, rastu pravilno s porastom ugljikovih atoma vrelišta navedenih normalnih kiselina. Niže su kod obične temperature tekućine, intenzivno kisela i bodljiva mirisa i mogu se destilovati, a da se kod toga ne raspadnu. U vodi se otapaju u svim omjerima. Srednji članovi od C_4 do C_9 jesu također tekućine, no uljaste i neugodno mirišu po znoju. One se otapaju u vodi, ali ne u svim omjerima. Od C_{10} dalje zasićene jednobazične masne kiseline krute su kod obične temperature, bez mirisa, masna opipa, ne tope se u vodi, kod običnoga tlaka ne mogu se nepromijenjene destilovati. Sve se te kiseline tope u alkoholu i etru. Ima ih u prirodi, i to i slobodnih, ali se još više nađu kao spojevi. Takvi prirodni spojevi, u kojima se nalaze poglavito viši članovi navedenih kiselina, jesu masti i ulja. Zato je i ime svim ovim kiselinama **masne kiseline**; a jer im je

struktura lančasta, običaj je i sve lančaste spojeve nazivati **masnim spojevima**.

Prvi član je **mravinja kiselina** (Acidum formicicum = H · COOH). Ima je u prirodi, na pr. u mravima, pa su je nekada pače i iz mravi vadili. Pustimo li mrava da ide po modroj lakmusovoj hartiji, pa ga draškamo slamkom, to će on otpuštati kapljice soka, koje će crveno obojati modru lakmusovu hartiju. Danas raspolaže organska kemija čitavim nizom znatnih metoda za umjetnu pripremu mravinje kiseline. Tako na pr. može se mravinja kiselina prirediti iz anorganskih spojeva, kako je to pokazao veliki **Berthelot** još 1858. god. i to iz ugljičnoga monoksida i natrijeve lužine, ako utječe jedno na drugo pod tlakom kod temperature od 210° C. Reakcija je ova:

$$CO + NaOH = H.COONa$$

Kod toga dobijemo natrijevu sol mravinje kiseline, natrijev formijat, iz kojega utjecajem anorganskih kiselina, na pr. HCl, možemo osloboditi samu mravinju kiselinu.

U anorganskoj kemiji smo čuli, da alkalijske kovine stvaraju i hidride. Utječemo li ugljičnim dioksidom na kalijev hidrid, to ćemo kod toga dobiti kalijevu sol mravinje kiseline prema ovoj reakciji:

$$KH + CO_2 = H.COOK$$

Od ostalih metoda možemo još jednom istaći nama već poznatu, a to je, da i oksidacija metilnoga alkohola vodi preko formaldehida do mravinje kiseline.

Kako smo već kod aldehida istakli, prvi član nekojih homolognih nizova organskih spojeva obično odstupa od nekih karakterističnih svojstava ostalih članova. Tako je to i kod mravinje kiseline. Dok su sve ostale kiseline dosta rezistentne spram oksidacijskih sredstava, to se mravinja kiselina može lako oksidovati, i kod toga nastaje voda i ugljični dioksid. Zbog toga utječe mravinja kiselina kao **reduktivno sredstvo**. Priredimo li na pr. otapanjem živinoga oksida u vodenoj otopini

mravinje kiseline merkuriformijat, to je — kad saberemo bistru njegovu otopinu — ta otopina dosta nestalna. Zagrijemo li je, to izlazi iz nje ugljični dioksid, a merkuriformijat prelazi u merkuroformijat: daljnim zagrijavanjem izlučuje se pače elementarna živa.

Drugo svojstvo po kojem se razlikuje mravinja kiselina od ostalih sastoji se u lakom raspadanju te kiseline. To raspadanje može biti dvojako, prema ovim dvjema jednadžbama:

$$H.COOH = H_2O + CO$$
$$H.COOH = H_2 + CO_2$$

Prema prvoj jednadžbi čini se, kao da je ugljični monoksid u neku ruku anhidrid mravinje kiseline. Ona se tako raspada, kad je na pr. zagrijavamo s koncentrovanom sumpornom kiselinom ili kad je provodimo preko nekih oksida kao katalizatora. Na pr. preko užarena aluminijeva oksida (Al_2O_3) ili preko silicijeva dioksida (SiO_2). No provodimo li pare mravinje kiseline preko fino raspršanih kovinskih katalizatora, bakra i niklja, ili preko stanooksida (SnO), dotično cinkova oksida (ZnO), to će se mravinja kiselina raspadati prema drugoj jednadžbi. Interesantno je, da se mravinja kiselina utjecajem ultravioletnoga svijetla može raspadati prema jednoj i prema drugoj jednadžbi, i to, kod kratkih valova prema drugoj, a kod duljih valova prema prvoj.

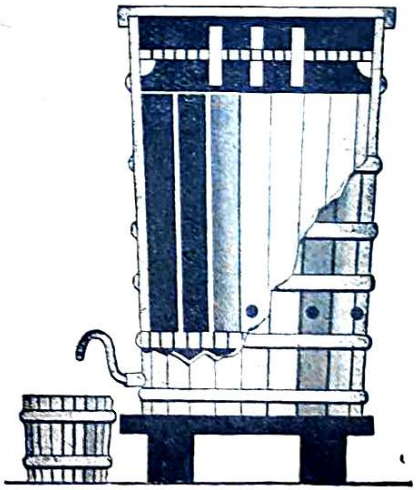
Iduća zasićena masna jednobazična kiselina jeste glavni i najznatniji njihov predstavnik, a to je o c t e n a k i s e l i n a (Acidum aceticum = $CH_3.COOH$). Već smo spominjali, da octena kiselina nastaje kod suhe destilacije drva. Ona se tim procesom zaista naveliko i priređuje, jer je ima u destilatu oko 10%. Iz toga destilata vade octenu kiselinu tako, da ga neutralizuju gašenim vapnom, pa se tako veže octena kiselina za vapno kao kalcijev acetat: $Ca(CH_3.COO)_2$. Zgušćivanjem destilata taj će acetat iskristalizovati. Dakako da kristali nijesu posve čisti. Zato ih treba čistiti prekristalizacijom, t. j. ponovnim otapanjem u vodi, zgušćivanjem vodene otopine, i dobivanjem novih kristala, dok nečistoće zaostaju u njihovoj matičnici. Pomiješaju

li se ti kristali sa solnom kiselinom, to će ona iz njih istisnuti octenu kiselinu prema jednadžbi:

$$Ca(CH_3.COO)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + 2\ CH_3.COOH$$

Kad je dodano samo toliko solne kiseline, koliko je potrebno prema ovoj jednadžbi, onda se može iz te smjese predestilovati oslobođena čista octena kiselina.

100% octena kiselina je bezbojna tekućina, bodljiva kisela mirisa, skrućuje se kod 16,6° C. Kod toga prelazi u bezbojnu kristalinsku masu nalik na led, pa je poradi toga u tom stanju nazivaju l e d e n i o c a t. Vrelište je čistoj octenoj kiselini kod 118°, a specifična težina kod tališta 1,05315. Vrlo se rado miješa s vodom, i kod toga miješanja smanjuje joj se volum. Zato se i za octenu kiselinu kao i za etilni alkohol drži, da stvara s vodom adicione spojeve, koje nazivaju hidrati. Iznesen je čitav niz dokaza za egzistenciju takvih hidrata, naročito na osnovi izvjesnih promjena, koje se mogu pratiti na smjesama vode i octene kiseline, na pr. na osnovi promatranja viskoziteta i fluiditeta takvih smjesa. Pod fluiditetom razumijeva se recipročna vrijednost viskoziteta. Pisac ove knjige također je iznio jedan dokaz za egzistenciju hidrata octene kiseline na osnovi određenja depresije smrzavališta benzola, u kojemu se nalazi otopljena octena kiselina i voda.



Slika 16. Bačva za pripremu octa.

Octena kiselina pomiješana s vodom služi, između ostaloga, i za octenje hrane. U tu svrhu priređuju posebne tvornice iz običnoga alkohola, dotično iz alkoholskih tekućina, vodenu otopinu octene kiseline, koja služi kao ocat za hranu (oko 6%!). Na našoj slici vidimo uređaj za pripremu octa iz alkoholske tekućine. To je velika bačva, u kojoj ozgo

curi preko bukovih strugotina vodena otopina alkohola kod povišene temperature od neko 35° C. Kod toga se alkoholska tekućina raziđe po velikoj površini, a kako se iznad dna sa sitnim rupicama nalaze naokolo čitave bačve otvori, to kroz njih struji ozdo prema gore uzduh, koji svojim kisikom dolazi u kontakt s alkoholskom tekućinom, što kaplje preko bukovih strugotina. S uzduhom dolaze i spore posebnih gljivica (Mycoderma aceti, Bacterium aceti), koje imadu sposobnost, da prenose kisik na etilni alkohol i tako ga oksiduju na octenu kiselinu. Bukove strugotine služe, osim za postignuće velike površine, još i kao hranljivi supstrat za spomenute gljivice. Razrijeđena octena kiselina skuplja se ispod rupičava dna i izlazi u predloženu posudu savinutom pipom.

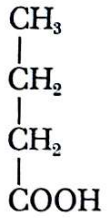
Od praktične je vrijednosti, da se brzo i lako sazna koncentracija octene kiseline u njenoj vodenoj otopini. Kod toga ne može poslužiti kao pomagalo određenje specifične težine, jer otprilike 35% otopina octene kiseline u vodi ima jednaku specifičnu težinu, kao što je i prije navedena za ledeni ocat. Poradi toga ne mijenja se specifična težina pravilno s količinom kiseline u vodenoj otopini, kako je to na pr. kod mješavina običnoga alkohola i vode. To je razlog, da koncentraciju octene kiseline u vodi određuju obično titracijom natrijevom lužinom poznate normalnosti. Sasvim tačno može se odrediti količina vode u octenoj kiselini određenjem depresije ledišta. Prisustvo 1% vode u octenoj kiselini izaziva depresiju smrzavališta od 2,16° C. Zato se određenjem ledišta octene kiseline, pomiješane s izvjesnom količinom vode, može tačno saznati ta količina vode; samo je za to potreban termometar razdijeljen barem tako, da možemo očitati i desetine jednoga stupnja.

Po svojoj kemijskoj prirodi octena je kiselina relativno dosta jaka organska kiselina, pače jača od nekih anorganskih, kao što je na pr. ugljična, borna ili sama fosforna kiselina. Pomiješamo li komad krede s razrijeđenom octenom kiselinom, to će iz nje šumeći izlaziti ugljični dioksid. Octena je kiselina dalje za razliku od mravinje rezistentna spram oksidacijskih sredstava, pa se na pr. zato može čistiti destilacijom preko kalijeva dikromata ili kalijeva permanganata.

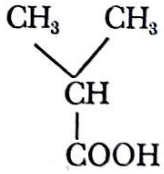
Soli octene kiseline jesu acetati. S nekojima od njih sastali smo se već i u anorganskoj kemiji. To su poglavito neutralni olovni acetat ili olovni slador i bazičan olovni acetat ili olovni ocat. Kako smo već ondje čuli, služe ti acetati u analitskoj kemiji, ali i u tehnici, tako na pr. za pripremu bazičnoga olovnog karbonata (olovnog bjelila). Zatim je u medicini mnogo upotrebljavan bazičan aluminijev acetat. Taj spoj služi još kao pomagalo u bojarstvu za pripremu močila, u kojima se tkanine najprije moče, da se onda za njih mogu lakše hvatati neke anilinske boje. Među običnije acetate pripadaju i bakreni acetati.

Nakon octene kiseline slijedi propionska kiselina ($C_2H_5 . COOH$). Ona je po svojim svojstvima uvelike nalik na octenu kiselinu i ima je samo u jednoj modifikaciji. No ona nema nikakva osobitoga teorijskoga, a ni praktičnoga značenja.

Zato prelazimo na zasićenu masnu kiselinu sa četiri ugljikova atoma u molekuli. Već ugljikovodik butan opstoji u dvije izomerije. Ima tri butilna alkohola, a kako su od njih dva primarna, i to jedan normalan i jedan izobutilni alkohol, to odatle slijedi, da svakako opstoje i dvije kiseline. Zovu se maslačne kiseline (Acidum butyricum = $C_4H_8O_2$). No od te njihove empirijske formule opstoje dvije strukturske izomerije. Prva je normalna maslačna kiselina, a formula joj je ovakva:



Druga je izomaslačna kiselina, a označuje se ovako:



Ime im potječe odatle, što se normalna maslačna kiselina nalazi kao sastavni dio kravljega maslaca. Normalna maslačna kiselina može se prirediti iz sladora, dotično iz skroba. Već smo čuli za alkoholsko vrenje sladora pod utjecajem kvasca. Ima jedna druga vrsta analognih gljivica (Bacillus butyricus), koja u kontaktu sa sladornim tekućinama izaziva raspadanje sladora prema jednadžbi:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2$$

Zato možemo taj proces nazvati vrenjem, kod kojega nastaje normalna maslačna kiselina. Za to vrenje potrebne gljivice nalaze se na pr. u starom siru, pa ga možemo upotrebiti kao pomagalo kod pripreme maslačne kiseline. Dakako da je onda valja odijeliti iz provrele tekućine. Njezino je vrelište kod 162°, a stvara s kalcijem sol, koja se u vrućoj vodi teže topi, negoli u hladnoj. Sama normalna kiselina je vrlo neugodna mirisa, a spram oksidacijskih sredstava osobito je rezistentna. Ima je u znoju.

Izomaslačna kiselina može se prirediti sintetski tako, da uzmemo kao izlazni materijal izopropilni alkohol. Od njega načinimo spomoću fosfora i joda izopropilni jodid. Od njega cijanid, a osapunjenjem cijanove skupine unijećemo namjesto nje karboksilnu skupinu, koja će doći u strukturi upravo na onom mjestu, kako smo to prije napisali kod strukture izomaslačne kiseline. Ona ima žgarav miris. Njezina kalcijeva sol normalno se topi u vodi, t. j. ona se lakše topi u vrućoj, negoli u hladnoj vodi. Tražeći fizička kemija razlog toj različitoj topljivosti, došla je na osnovi eksperimentskih istraživanja do općenitoga zaključka, da su lakše topljivi u hladnoj, negoli u vrućoj vodi oni spojevi, koji se otapaju u vodi uz oslobađanje topline, a pravilno oni, koji kod otapanja apsorbuju toplinu. Ta pojava očituje se i kod otapanja kalcijevih soli normalne i izomaslačne kiseline.

Pogledamo li strukturu izomaslačne kiseline, to vidimo, da se u njoj nalazi i jedan tercijarni ugljikov atom. Zato izomaslačna kiselina nije rezistentna spram oksidacijskih sredstava,

nego se poput ostalih spojeva, koji imaju u sebi tercijarni ugljikov atom, može relativno lako oksidovati. Po tom svojstvu također je lako možemo raspoznati od normalne kiseline.

Nakon maslačne kiseline slijede redom zasićene masne jednobazične kiseline sa sve većim brojem ugljikovih atoma u molekuli, kako smo ih prije napisali. Kod njih raste s porastom ugljikovih atoma i broj izomerija. Mi smo najznatnije od njih naveli u našoj tabeli, ali to su samo normalne njihove modifikacije i njihova vrelišta. U prirodi se nalaze u relativno dosta velikim količinama nekoje krute, više, t. j. s većim brojem ugljikovih atoma, zasićene masne jednobazične kiseline, vezane s drugim komponentama, naročito s glicerinom, kao prirodne biljne i životinjske masti. Od tih kiselina najznatnije su stearinska i palmitinska. Palmitinska kiselina ima 16 ugljikovih atoma, pa je zato možemo napisati $C_{15}H_{31}.COOH$, a stearinska ima 18 ugljikovih atoma, a formulu $C_{17}H_{35}.COOH$. Mješavina tih krutih kiselina tehnički se upotrebljava na pr. za pravljenje stearinskih svijeća, pa ih zato vade iz masnih tvari. U tu svrhu rastvaraju mast najzgodnije koncentrovanom sumpornom kiselinom. No ona kod toga jedan dio masti, dotično jedan dio navedenih masnih kiselina, pouglji i zato su kiseline crno obojane. Čiste ih tako, da ih predestiluju strujom preugrijane vodene pare. U novije vrijeme otkriveno je, da se masti mogu rastaviti u glicerin i u masne kiseline jednim fermentom, što se nalazi u sjemenkama ricinusa. Fermente, koji mogu rastavljati masti i ulja u njihove komponente nazivamo lipolitski fermenti. Takvih fermenata ima jamačno i u našim probavnim organima, jer se za vrijeme probave također masti i ulja dijelom raspadaju u svoje komponente t. j. u glicerin i u masne kiseline.

Ovdje ćemo istaći, da je tehnička kemija praktično upotrebila fermenat iz ricinusovih sjemenaka za pripremu masnih kiselina i glicerina iz masti. Za to treba dobro izmiješati mast sa sribanim sjemenkama ricinusa, koje nemaju ljusaka i iz kojih je izvađeno ulje. To treba učiniti u prisustvu koje razrijeđene kiseline, na pr. n/10 H_2SO_4. Kod toga će masti prijeći u emulziju. Ostane li takva emulzija nekoliko dana kod temperature od 30—40° C, to će se izlučiti slobodne masne kiseline u čistu stanju,

a glicerin će ostati u otopini. Saberemo li ovako oslobođene masne kiseline, to ih treba najprije riješiti primiješane jedne tekuće kiseline, koja se iz masti također oslobodila, a to je uljna kiselina. O toj kiselini biće govora kasnije, jer ona pripada u red nezasićenih masnih kiselina.

Iz navedene smjese istiskuje se najprije uljna kiselina, a preostaje kruta masa masna opipa, iz koje se onda prave stearinske svijeće. Hoćemo li odijeliti palmitinsku i stearinsku kiselinu jednu od druge (prva ima talište kod 62°, a druga kod 69°), to možemo postupati tako, da tu smjesu otopimo u alkoholu, a onda dodavanjem otopine barijeva acetata oborimo jednu, dok će druga ostati u otopini. To se može postići i tako, da podvrgnemo tu smjesu frakcionovanoj destilaciji u vakuumu, jer palmitinska kiselina vrije kod 269°, a stearinska kod 287°.

Vrlo velika količina navedenih kiselina služi za pripremu sapuna. Sapuni i nijesu ništa drugo, nego soli tih kiselina. Za pripremu sapuna podvrgavaju se masne tvari rastvaranju pod utjecajem lužine. Tako na pr. utjecajem natrijeve lužine nastaje natrijeva sol stearinske, dotično palmitinske kiseline, a ta sol nije ništa drugo, nego običan ili natrijev sapun. Zato se i zove takvo rastvaranje masti lužinom saponifikacija. Kod toga se stvoreni sapun u lužnatoj tekućini nalazi najprije zajedno s glicerinom u otopljenu, dotično u napola otopljenu koloidskom stanju. Dodatkom kuhinjske soli, kao jakoga elektrolita, pospješuje se izlučivanje i skrućivanje sapuna, koji se onda već prema čistoći izlaznoga materijala uz izvjesne modifikacije može prirediti u čistijem stanju. Upotrebimo li mjesto natrijeve lužine kalijevu lužinu za saponifikaciju masti, to ćemo dobiti kalijevu sol navedenih kiselina, dotično kalijev sapun. Natrijev i kalijev sapun razlikuju se po konzistenciji; natrijev je tvrd, a kalijev je mek. Taj potonji obično se upotrebljava za mazanje kao mekana masa, koja ima u sebi još nešto glicerina i vode, a zeleno je obojana indigom (Sapo kalinus).

Kalijev i natrijev sapun stvaraju s vodom koloidske otopine. Te otopine se donekle hidrolizuju, pa se držalo, da je ta hidroliza, koja dovodi do toga, da tekućina poprima slabu bazičnu reakciju, od značenja za ulogu sapuna, koju on vrši kod

pranja. No u novije vrijeme došlo se do toga, da se ta lužnata reakcija jedva može uzeti u obzir, nego da se uloga sapuna kod pranja osniva na koloidskoj njegovoj prirodi. Prljavosti na našoj koži i rublju dijelom su masne tvari, za koje se obično onda još prihvaća čađ i prašina. Sapun zajedno s vodom daje pjenušavu tekućinu koloidskoga karaktera, koja u jednu ruku s nečistoćama stvara koloidske apsorpcione spojeve i time ih s naše kože i rublja odstranjuje. Ti se spojevi ne mogu dalje lako održati na koži i rublju. U drugu ruku, sapuni u vodenoj tekućini znatno snizuju napetost površine vode, pa zato — naročito dok voda vrije — lako prodiru u pore rublja, a kako koloidske tvari imadu sposobnost emulgovanja, onda ih povlače sapuni sa sobom i tako nečistoća nestaje s predmeta, što ih kvasimo i trljamo u takvoj sapunskoj vodenoj tekućini.

Ostale soli navedenih kiselina, na pr. kalcijeve, nijesu niti koloidski u vodi topljive, pa zato tvrda voda, u kojoj ima kalcijevih i magnezijevih topljivih soli, nije podesna za pranje. Stvara se kalcijev sapun, koji se odmah obara kao bijel pahuljasti talog, a ne stvara pjenušavu emulziju, kako je stvara obični sapun sa čistom vodom.

Osim navedenih sapuna mogu se prirediti i palmitinati, dotično stearinati s drugim kovinama. Od takvih sapuna najznatniji su olovni, koji su poznati pod imenom emplastra ili melema. Oni predstavljaju masu, koja se dade mijesiti, ali se u uzduhu stvrdne.

Olovni sapun najlakše priređuju iz mekih masti, na pr. iz svinjske masti ili iz ulja zagrijavanjem s olovnom gledom (PbO). Dobiveni emplastrum formišu u štapiće, no prije toga gnječe ga u čistoj vodi da ga riješe oslobođenog glicerina. Takav melem sadrži i nešto masti. Osim olovnih sapuna prave i manganove sapune, koji imaju vrijednost za pripremu firnisa.

Tako smo upoznali najznatnije oksidacijske produkte jednoatomskih zasićenih masnih alkohola. Posljednji produkti jesu kiseline, od kojih smo upoznali najjače reprezentante i njihove soli. Time dakako nijesu još iscrpani svi derivati jednoatomskih alkohola i jednobazičnih zasićenih kiselina.

DALJNI DERIVATI JEDNOATOMSKIH ZASIĆENIH MASNIH ALKOHOLA I JEDNOBAZIČNIH KISELINA.

1. OD ALKOHOLA OPSTOJE SOLIMA ANALOGNI SPOJEVI. ZVANI ALKOHOLATI. Kao što priređujemo zgodnom zamjenom vodika u hidroksilnoj skupini zasićenih masnih jednobazičnih kiselina kovinama njihove soli, tako se može supstituisati kovinama i vodik u hidroksilnoj skupini alkohola. Otapamo li na pr. komade natrija u zališnu apsolutnom etilnom alkoholu, to će doći do ove reakcije:

$$2\ C_2H_5.OH + 2\ Na = 2\ C_2H_5.ONa + H_2$$

t. j. elementarni natrij izlučivaće iz alkohola vodik i nastaće novo tijelo, što ga zovemo n a t r i j e v e t i l a t. Taj natrijev etilat topi se u drvnoj i običnoj žesti, a može se iz te otopine izlučiti kao bijel kristalinski prah. Sasvim analogno možemo prirediti i n a t r i j e v m e t i l a t. Alkoholate drugih kovina ne možemo priređivati direktnom reakcijom tih kovina i alkohola, no oni se mogu prirediti utjecajem soli tih kovina na alkalijske alkoholate, ali ne u vodenoj otopini, nego u tekućem amonijaku. Prema tomu prilike za pripremu takvih alkoholata nijesu proste. No mi možemo u tim prilikama dovesti na pr. do ove reakcije:

$$2\ C_2H_5OK + Pb(NO_3)_2 = 2\ KNO_3 + (C_2H_5O)_2.Pb$$

Kod toga se obori o l o v n i e t i l a t.

Najobičniji su dakako alkalijski alkoholati i mi ćemo se s njima sastati kod nekojih organskih sinteza.

2. ANHIDRIDI ALKOHOLA I KISELINA. Jednoatomski alkoholi karakterizovani su time, da imaju u sebi samo jednu hidroksilnu skupinu. Poradi toga ne može kod njih doći lako do intramolekulske anhidridacije. No mi sebi možemo sasvim lako zamisliti, da možemo dvije molekule jednoga te istoga jednoatomskog alkohola anhidrisati jednako kao i na pr. u anorganskoj kemiji dvije molekule jedne jednokisele baze. Dakle ovako:

$$\begin{matrix} NaO|\overline{H} \\ Na|\overline{OH} \end{matrix} = HOH + Na_2O;\quad \begin{matrix} C_2H_5.O|\overline{H} \\ C_2H_5.|\overline{OH} \end{matrix} = HOH + (C_2H_5)_2O$$

a) ETRI. Tako nastali a n h i d r i d i a l k o h o l a, koji su prema svojoj formuli analogni anorganskim oksidima, zovu se e t r i. Možemo sebi zamisliti, da se anhidridaciji podvrgnu i dvije različite alkoholske molekule. Dobiveni produkat imaće onda za kisikov atom vezane dvije različite alkilske skupine. Zato jednako onako, kao što kod ketona govorimo o mješovitim ketonima, možemo kod etara govoriti i o m j e š o v i t i m e t r i m a. Na pr. $C_2H_5.O.CH_3$ bio bi takav mješoviti m e t i l n i e t i l n i e t a r, dok onaj prije napisani ima ime prema svojoj formuli d i e t i l n i e t a r.

Hoćemo li faktično prirediti etre, to se za taj posao treba služiti zgodnim metodama, koje će nam ujedno biti eksperimentski dokaz, da je prije navedena predodžba o strukturi etara pravilna. Tako na pr. poznamo metodu od W i l l i a m s o n a za pripremu etara, koja upotrebljava za to kao izlazni materijal alkoholate, na koje utječemo halogenim monoderivatima zasićenih masnih ugljikovodika. Na pr.:

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5.J = NaJ + C_2H_5.O.C_2H_5$$

Ta nam reakcija jasno pokazuje, da su etri u neku ruku oksidi alkilskih jednovaljanih radikala. Zbrojimo li u jednoatomskim alkoholima ugljikove, vodikove i kisikove atome, to dolazimo do općenite formule: $C_nH_{2n+2}O$. Napišemo li na pr. metilni etilni etar (C_3H_8O), to ćemo vidjeti, da se i njegova empirijska formula može svesti na općenitu formulu $C_nH_{2n+2}O$. No dok u

alkoholima možemo nama već poznatim reakcijama dokazati prisustvo hidroksilne skupine, to u etrima takve hidroksilne skupine nema.

Najznatniji predstavnik etara je dietilni etar (Aether sulfuricus = $C_2H_5.O.C_2H_5$). Kako vidimo iz formule toga etra, u njemu nema sumpora. Ime sumporni etar potječe odatle, što je prvi puta načinjen, a i danas ga još pravimo, iz običnoga alkohola i koncentrovane sumporne kiseline. Kad to radimo, stavimo u jednu veliku staklenu tikvicu mješavinu od 5 uteznih dijelova 90% etilnog alkohola s 9 uteznih dijelova koncentrovane sumporne kiseline. Tikvicu začepimo čepom od pluta s tri otvora. Kroz jedan ide odvodna cijev, ona odilazi u dugačko Liebigovo hladilo, kojemu na kraju stoji predloška. Kroz drugi otvor utaknut je duboko u tikvicu termometar, s razdjeljenjem do + 200° C, a kroz treći lijevak za odjeljivanje, donji otvor kojega je nad površinom mješavine u tikvici. Samu tikvicu polako zagrijavamo, ali tako, da nam nikako temperatura ne prijeđe 140°, nego da sadržaj tikvice bude stalno na temperaturi između 130—140°. Kad počne kapati kod te temperature destilat u predlošku, onda otvorimo lijevak za odjeljivanje, u kojemu se nalazi nova količina alkohola toliko, da otprilike jednako onako kaplju u tikvicu nove kapi alkohola, kako kaplju i kapljice destilata. U destilatu skuplja se dietilni etar, onečišćen s nešto malo vode, alkohola i sumpornoga dioksida. Postanak njegov u tim prilikama objašnjavamo ovako:

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = HOH + C_2H_5.HSO_4$$
$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = H_2SO_4 + C_2H_5.O.C_2H_5$$

To će reći, da između alkohola i sumporne kiseline dolazi najprije do stvorbe jednoga spoja, koji je po svojoj građi nalik na anorganske soli. Zato ga i možemo nazvati etilni kiseli sulfat. Taj je spoj poznat i upotrebljava se u medicini i sam po sebi kao Hallerova tekućina. Daljnim dodatkom alkohola kod prije naznačene povišene temperature (130°—140°) raspada se Hallerova tekućina tako, da se sumporna kiselina regeneriše, a etilne skupine vežu se za kisikov atom i tako nastaje dietilni etar, koji predestiluje u predlošku. Na prvi mah se čini, da bi prema tomu koncentrovana sumporna kiselina mogla pretvarati neograničenu količinu etilnoga alkohola u etar. No to nije tako. Kod prve naprijed navedene reakcije nastaje osim Hallerove tekućine još i voda. Ta voda je razlog, da tvorba etra ne teče neograničeno. Ona naime razrjeđuje koncentrovanu sumpornu kiselinu tako, da ona gubi sposobnost stvaranja Hallerove tekućine s alkoholom. Hallerova se naime tekućina pod utjecajem vode raspada ovako:

$$C_2H_5.HSO_4 + HOH = H_2SO_4 + C_2H_5.OH$$

Ako se raspada Hallerova tekućina, iz koje bi trebao da postane dodatkom etilnoga alkohola etar, onda će nakon izvjesnoga vremena prelaziti u destilat samo voda i alkohol.

Osim te odavna poznate metode za pripremu etra, ima još i drugih metoda, koje su realizovane i u velikom tvorničkom pogonu za pripremu etra. Tako na pr. može se etar lako prirediti provođenjem alkoholskih para preko aluminijeva oksida (Al_2O_3) kod temperature 240—260° C. Aluminijev oksid treba za to posebno prirediti obaranjem iz vodene otopine aluminijevih soli.

Već smo spomenuli, da po naprijed opisanoj metodi dobiveni etar nije čist. Zato treba destilat podvrći čišćenju, i to u tom smjeru, da se iz njega odstrani primiješana voda, alkohol i malena količina sumpornoga dioksida (SO_2). Zbog toga drži se onečišćeni etar dulje vremena pomiješan sa žeženim vapnom. Žeženo vapno veže za sebe vodu, sumporni dioksid, a dijelom i alkohol. Nakon toga treba to predestilovati s vodene kupelji kod temperature od neko 55°. Da se odstrani preostatak nečistoća treba ponovo namiješati etar s elementarnim čistim natrijem, pustiti ga u kontaktu s njime nekoliko dana i onda opet predestilovati s vodene kupelji kod navedene temperature.

Kod tih destilacija etra treba osobito paziti, da pare etra ne dođu u kontakt s plamenom. To se na pr. zgodno postizava tako, da se vodena kupelj nalazi pri kraju stola, a hladilo je okomito spušteno pokraj stola tako, da predloška za hvatanje destilata bude pod stolom. Kraj svega opreza ipak dosta često

dolazi do požara i eksplozije zbog lake upaljivosti etra i eksplozivnosti mješavine njegovih para s uzduhom.

Etar je bezbojna žitka tekućina, koja vrije već kod 35,6°, a smrzava se tek kod —116,3°. U njemu se lako otapaju mnoga tjelesa, kao na pr. jod, zatim masti i ulja, pa zato služi kao vrlo zgodno sredstvo za ekstrakciju masti i ulja i njima sličnih tjelesa (lipoida) iz biljnih i životinjskih organa. S vodom se tek neznatno miješa, no ipak se može govoriti o topljivosti etra u vodi; 100 g zasićene vodene otopine sadrži u sebi 5,87 g etra. Obrnuto otapa se i nešto vode u etru; oko 2 volumska procenta kod 12° C.

U uzduhu hlapi etar vrlo brzo. Ako ga izlijemo na ruku, on će zbog nagla ishlapljivanja izazvati osjećaj studeni. To njegovo svojstvo upotrebljava se i za pripremu smjesa za hlađenje; na pr. — kako smo već u anorganskoj kemiji čuli — jednu takvu smjesu priređujemo iz krutoga ugljičnog dioksida i etra. Dobijemo napola tekuću masu, kojom možemo sniziti temperaturu do nekih —80°.

Već smo kod kloroforma spomenuli, da i etar služi za narkozu. Što više, da etru daju prednost pred kloroformom. Udišemo li pare etra, to će se on po našoj krvi razići, a kako je relativno slabo topljiv u vodi, a lako se topi u mastima i uljima, dotično u njima po fizičkim svojstvima sličnim lipoidima, to sebi zamišljamo, da zato etar vrlo brzo prodire u one naše stanice, koje imaju u sebi relativno mnogo lipoidnih tvari. To su pak upravo ganglijske stanice našega centralnog živčanog sistema! Prodrijevši u njih etar jamačno izaziva u njima takve fizičke i kemijske promjene, koje dovode do p r o l a z n o g umrtvljenja ganglijskih stanica, a taj stadij nazivamo narkoza. Interesantno je, da etar, kao i druga narkotika, izaziva najprije živahnost ganglijskih stanica, a tek, kad u većoj količini u njih prodre, narkozu. Smjesa alkohola i etra uzima se još i sada kao pučki lijek i interno, pod imenom Hoffmannovih kapljica.

Ostali etri pokazuju analogna svojstva, štono smo ih upoznali kod običnog etra. Svi su oni relativno s t a b i l n i spojevi, pa se ne mijenjaju pod utjecajem kiselina i lužina, a jednako tako ne utječu na njih, niti elementarni natrij, niti fosforni halogenidi. Potonje je dokaz, da etri nemaju u svojim molekulama

hidroksilnu skupinu, premda imaju empirijsku općenitu formulu jednaku kao i alkoholi ($C_nH_{2n+2}O$).

b) KISELINSKI ANHIDRIDI. Nama je već dobro poznato, da je karakteristična skupina organskih kiselina, nazvana karboksilna skupina, građena ovako:

$$\overset{\uparrow}{C}OOH = \overset{\uparrow}{C}\lessdot^{O}_{OH}$$

Prema tomu nalazi se i u kiselinama, kao i u jednoatomskim alkoholima j e d n a hidroksilna skupina. Nama je već poznato, da se takve hidroksilne skupine i u alkoholima i u kiselinama mogu supstituisati halogenim elementima utjecajem fosfornih halogenida na alkohole, dotično na kiseline. Prema tomu možemo izvesti ovakvu reakciju, na pr. octenom kiselinom:

$$3\ CH_3.COOH + 2\ PCl_3 = P_2O_3 + 3\ HCl + 3\ CH_3.CO.Cl$$

Tako dobijemo spojeve, koje možemo nazvati k i s e l i n s k i h a l o g e n i d i, u našem slučaju kiselinski klorid. Preostatak octene kiseline u tom kiselinskom kloridu jeste jednovaljani radikal ($CH_3CO.$), a ime mu je acetil. Prema tomu je naprijed nastalo tijelo a c e t i l k l o r i d. Analogno nazivamo jednake preostatke drugih kiselina, na pr. mravinje kiseline, formil, propionske kiseline, propionil, maslačne kiseline, butiril itd.

Budući da mravinja kiselina, kao prvi član u homolognom nizu — kako nam je već poznato — odstupa po svojim svojstvima od ostalih članova, to od nje ne možemo prema naprijed opisanom načinu, a ni uopće prirediti formilklorid.

Acetilklorid, kao i njemu najbliži članovi, jesu tekućine žestoka mirisa i razdražuju nosne sluznice. Sam a c e t i l k l o r i d dimi se u uzduhu, može se predestilovati bez raspadanja, vrije već kod 55° C i ima specifičnu težinu 1,13. Mi smo ga ovdje spomenuli zato, što je on, kao i njemu najbliži analogni kiselinski halogenidi, znatno tijelo u sintetskoj organskoj kemiji, i kao pomagalo, kojim se vrši procedura nazvana a c e t i l o v a n j e. S njom ćemo se još sastati u organskoj kemiji. Služi za dokazivanje prisustva hidroksilnih skupina u organskim spojevima.

Mi smo spomenuli ukratko kiselinske halogenide zato, što su nam oni zgodno pomagalo za pripremu anhidrida jednobazičnih zasićenih masnih kiselina. Teorijski dolazimo do takvih anhidrida tako, da od dvije molekule jednobazične kiseline oduzmemo jednu molekulu vode:

$$\begin{matrix} CH_3.CO\,O|\overline{H}| \\ CH_3.CO|\overline{O\,H}| \end{matrix} = HOH + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!>O$$

Hoćemo li takav anhidrid jedne zasićene masne kiseline na pr. octene kiseline, faktično prirediti, to postizavamo utjecajem alkalijskih soli dotične kiseline na njezin kiselinski klorid. Dakle ovako:

$$CH_3.CO.|\overline{Cl}| + CH_3COO.|\overline{Na}| = NaCl + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!>O$$

Anhidridi zasićenih masnih kiselina također su tekućine kisela, neugodna, bodljiva mirisa. Navedeni anhidrid octene kiseline vrije kod 139,53° C i ima specifičnu težinu 1,0820; topi se u vodi (1 : 10), ali u vodenoj otopini nije stabilan, nego polako prelazi opet u octenu kiselinu. Naprotiv acetilklorid u kontaktu s vodom naglo se i burno raspada u octenu i u solnu kiselinu:

$$CH_3.CO.Cl + HOH = HCl + CH_3.COOH$$

Utječemo li na anhidride jednobazičnih organskih kiselina klorovodikom (plin HCl!), to se oni raspadaju u dotičnu kiselinu i u kiselinski klorid, što nam je poslužio obično za njihovu pripremu. Od mravinje kiseline nije nam poznat analogan anhidrid.

3. PRODUKTI MEĐUSOBNE REAKCIJE KISELINA I ALKOHOLA ILI ESTERI. Već smo spomenuli, da nas jednoatomski alkoholi donekle podsjećaju po svojoj strukturi na kovinske hidrokside. Poznato nam je, da kovinski hidroksidi reaguju s anorganskim kiselinama tako, da kod toga nastaje sol i voda. Na pr.:

$$NaOH + H_2SO_4 = HOH + NaHSO_4$$

Analogno imali smo prilike vidjeti, da i alkoholi reaguju s istom kiselinom ovako:

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = HOH + C_2H_5.HSO_4$$

Nastali produkat poznat nam je kao etilni kiseli sulfat ili Hallerova tekućina.

No alkoholi mogu stupiti u reakciju i s organskim kiselinama, pa će reagovati sasvim analogno, na pr.:

$$C_2H_5.OH + CH_3.COOH = HOH + CH_3.COO.C_2H_5$$

Vidimo, da je ovdje na mjesto kiselinskog vodika u octenoj kiselini došao etilni radikal iz etilnoga alkohola. Prema tomu možemo tako nastali spoj nazvati etilni acetat.

Općenita je dakle pojava, da alkoholi reaguju i s anorganskim i s organskim kiselinama. Produkat te reakcije je voda i jedno novo tijelo, koje u organskoj kemiji nazivamo ester. Prema tomu poznamo estere anorganskih i organskih kiselina. Tako smo na pr. u analitskoj kemiji izvodili jednu reakciju na bornu kiselinu tako, da smo joj dodali drvne žeste ($CH_3.OH$) i koncentrovane sumporne kiseline. Kad smo nakon toga žestu zapalili, ona je gorjela lijepo zeleno obojanim plamenom. Boju tomu plamenu daje ester, koji je nastao utjecajem metilnoga alkohola na bornu kiselinu ovako:

$$3\,CH_3.OH + H_3BO_3 = 3\,HOH + (CH_3)_3.BO_3$$

Koncentrovana sumporna kiselina služi u toj reakciji kao pomagalo, koje veže za sebe vodu, da ne smeta postanju estera između kiseline i alkohola. Ona nam služi i onda, kad hoćemo na pr. načiniti estere jednoatomskih alkohola i spomoću organskih jednobazičnih kiselina, kako to vidimo kod reakcije na etilni alkohol u analitskoj kemiji.

Kao pomagalo za direktnu pripremu estera iz organskih kiselina i alkohola služi nam vrlo često i plin klorovodik. Uvodimo li osušeni klorovodik u smjesu apsolutnoga alko-

hola i koje bezvodne organske kiseline, to će doći do stvaranja estera. Saspemo li nakon toga mješavinu u vodu, to ćemo moći odijeliti ester od ostalih primjesa u lijevku za odjeljivanje, jer se esteri relativno slabo tope u vodi.

Vrlo lako dolazimo do estera utjecajem pojedinih alkohola na kiselinske kloride, dotično na anhidride organskih kiselina. Tako na pr. ovom reakcijom:

$$CH_3.CO.Cl + C_2H_5.OH = HCl + CH_3.COO.C_2H_5$$

Tako smo priredili etilni ester octene kiseline spomoću acetilklorida, pa nam je i to jedan primjer, kako kiselinski kloridi služe u sintetske svrhe. Pače i kod naprijed navedene priredbe estera spomoću bezvodnoga plinskog klorovodika, držimo, da se kao intermedijski produkat stvara kiselinski klorid, koji se doduše vrlo lako raspada pod utjecajem vode, no kako je uzet u tom slučaju za pripremu estera apsolutni alkohol i bezvodna kiselina, to se nalazi u mješavini relativno malo vode spram znatne i velike količine alkohola, koja onda odlučuje, da reakcija ide smjerom postanka estera, a ne smjerom raspadanja acetilklorida. Kod toga treba voditi računa i o tome, da bezvodne pare klorovodika također intenzivno vežu za sebe kod postanja estera oslobođenu vodu.

Već smo istakli jedno općenito svojstvo estera, a to je, da se ne otapaju lako u vodi. Vodena je njihova otopina neutralne reakcije, njihove specifične težine manje su od vode. Oni su tekućine vrlo ugodna mirisa, koji su kod mnogih estera nalik na miris različnih voćnih plodova. Zato se i upotrebljavaju u parfimerijske svrhe i osobito kao voćne esencije za pripremu likera.

Navešćemo nekoliko najobičnijih estera! Od estera anorganskih kiselina već smo spomenuli etilni kiseli sulfat ili Hallerovu tekućinu. Dalje priređuju kao lijek i amilni nitrit, t. j. ester amilnoga alkohola s dušičnastom kiselinom, koji nastaje prema ovoj shemi:

$$C_5H_{11}.\boxed{OH + H}O.NO = HOH + C_5H_{11}.O.NO$$

Po svom fiziološkom utjecaju ester se taj ističe time, što suzuje krvne kapilare.

Od mnogih estera s organskim kiselinama najobičniji je već spomenuti etilni acetat ($CH_3.COO.C_2H_5$). Njegov je miris nalik na miris, što ga osjećamo kod ruma i kod staroga vina, pa se jamačno taj ester i nalazi u tim tekućinama. Miris pojabukama ima ester izoamilnoga alkohola s izovalerijanovom kiselinom. Miris pokruškama izoamilni acetat ($CH_3.COO.C_5H_{11}$). Miris po ananasu ima etilni ester maslačne kiseline ($C_3H_7.COO.C_2H_5$).

Osim ovih estera raširen su u prirodi i neki esteri viših alkohola i viših kiselina. Tako smo spominjali, da se cetilni alkohol nalazi u uljenoj tvari u glavi kita, koju tvar zovu spermacet. To je cetilni ester palmitinske kiseline ($C_{15}H_{31}.COO.C_{16}H_{33}$). U pčelinjem vosku, čuli smo, da se nalazi miricilni alkohol; i on je u obliku estera s istom palmitinskom kiselinom ($C_{15}H_{31}.COO.C_{30}H_{61}$). Kako vidimo, ovi prirodni esteri imaju relativno velike molekule. Među prirodne estere pripadaju i obične biljne i životinjske masti i ulja, samo što one nijesu esteri jednoatomskih nego esteri troatomskoga alkohola glicerina. Zato ćemo o njima govoriti kod toga alkohola, a još i napose u biokemiji.

4. ESTERIFIKACIJA I SAPONIFIKACIJA. PROMATRANJE TIH POJAVA SA STAJALIŠTA TEORIJSKE KEMIJE. Postanak estera iz alkohola i kiseline nazivamo esterifikacija. Već smo kod viših masnih zasićenih jednobazičnih kiselina čuli za proces saponifikacije, a sad možemo navesti, da se pod tim procesom razumijeva uopće rastvaranje estera na njegove komponente, t. j. na kiselinu i alkohol. Dakle ne opstoji samo proces saponifikacije, kojim priređujemo sapune iz masti i ulja, nego je saponifikacija na pr. i raspadanje etilnoga acetata prema ovoj shemi:

$$CH_3.COO.C_2H_5 + HOH = CH_3.COOH + C_2H_5.OH$$

Kad je još 1862. god. Berthelot sa svojim saradnikom Pean St. Gillesom proučavao postanak etilnoga estera octene kiseline u svojoj radnji »Recherches sur les Affinités«

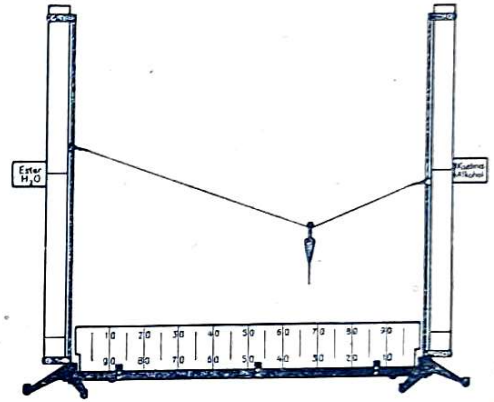
konstatovao je, da sva količina upotrebljene kiseline i alkohola ne prijeđe u ester, nego samo jedan izvjestan dio. Zato da se na svršetku reakcije u smjesi nalazi i nešto octene kiseline i nešto alkohola, pa nastali ester i voda. Prema današnjem su shvaćanju esterifikacija i saponifikacija reverzibilski proces, u kojem dolazi do kemijske ravnoteže. Zato tu reakciju prikazujemo ovako:

$$CH_3.COOH + C_2H_5.OH \rightleftarrows CH_3.COO.C_2H_5 + HOH$$

Mi smo o reverzibilskim procesima govorili već u anorganskoj kemiji i kod naših analitskih vježbi. Na osnovi uvida u faktore, koji diriguju takvim procesima izgradila je i tehnička kemija mnoge svoje moderne metode za pripremu znatnih tehničkih produkata. Na ovome mjestu pokušaćemo što prostije, ponajprije postepeno, doći do veličine, što je u fizičkoj kemiji nazivaju konstanta kemijske ravnoteže, i onda osvijetliti na našem primjeru postanja etilnog acetata, značenje te konstante. U tu svrhu uočićemo najprije, da do ravnoteže u našoj reakciji jamačno dolazi onda, kad se izjednače promjene u brzini, kojom reakcija teče na jednoj i drugoj strani. Jasno je naime, da se sve većma približavamo tački ravnoteže, kad brzina, kojom je reakcija započela, u jednom smjeru počne sve većma padati, a brzina reakcije u protivnom smjeru rasti. Tačka izjednačenja obiju tih promjena, jeste tačka kemijske ravnoteže!

To možemo promatrati na mehaničkom modelu, štono ga je za to preporučio jedan od predstavnika nauke o kemijskoj dinamici, a to je van't Hoff. Na tom modelu vidimo na jednoj strani osovinu, na koju je nanesena količina kiseline i alkohola, i tu količinu reprezentuje izvjesna visina na toj okomitoj osovini. Na drugoj strani je na jednakoj osovini nanesena količina reakcijom nastalih produkata, t. j. količina estera i vode. Spojimo li obje te visine jednom glatkom, ne napetom uzicom, i pustimo, da se po njoj kliže na kotačiću jedan uteg, to ćemo vidjeti, kako će se uteg naglo spustiti s jedne strane prema drugoj, ali neće zaostati sasvim pri kraju druge strane, nego će se vratiti, i kad bude kratko vrijeme cirkulisao na jednu i na drugu

stranu, on će se napokon smiriti u najnižoj tački uzice i pokazivati svojim šiljastim nastavkom na horizontalnu osovinu, na kojoj je nanesen procentni sastav komponenata u naprijed navedenoj reakciji. Prema visini, gdje je na jednoj i na drugoj



Slika 17. Model za promatranje kemijske ravnoteže.

strani pričvršćena uzica, ležaće uteg nakon smirenja tako, da će nam pokazivati, koliko je postotaka od izlazne količine kiseline utjecajem izvjesne količine alkohola pretvoreno u ester. Naša slika prikazuje nam onaj slučaj, koji odgovara naprijed napisanoj reverzibilskoj jednadžbi, gdje na jedan mol octene kiseline utječe esterifikujući jedan mol etilnoga alkohola.

Mi smo sebi stavili u zadatak, da nađemo u tim prilikama konstantu kemijske ravnoteže u toj reakciji. Da se dođe do nje, treba pozvati u pomoć Guldbergov i Waageov zakon, koji glasi: Brzina jedne kemijske reakcije proporcionalna je aktivnoj masi onih supstancâ, koje stupaju u reakciju. Dakle u našem slučaju, proporcionalna je aktivnoj masi octene kiseline i etilnoga alkohola. Nastaje pitanje, što nam predstavlja tu aktivnu njihovu masu? Nema sumnje, da aktivnu masu predstavlja molekulska koncentracija njihova, t. j. broj mola u litri. Hoćemo li matematski označiti brzinu reakcije u njenu početku, t. j. kad je vrijeme $t = 0$, onda to možemo ovako izvesti. Samu našu reakciju prikazaćemo općenito:

$$A + B = C + D$$

Označimo li aktivne mase tjelesa što stupaju u reakciju malim slovima a i b, onda će brzina te reakcije u vremenu $t = 0$ biti:

$$\text{brzina reakcije}_{t=0} = k \cdot a \cdot b$$

T. j. ona je proporcionalna (k je faktor proporcionalnosti) produktu aktivnih masa, a pod aktivnom masom razumijevamo broj grammolekula svake od supstancâ, što stupaju u reakciju. Taj se broj u jedinici vremena, obično u jednoj minuti, kemijski izmijenio. Izračunamo li iz toga konstantu, to ćemo dobiti:

$$k = \frac{\text{brzina}}{a \cdot b}$$

Postavimo li $a = 1$ i $b = 1$, onda iz toga slijedi:

$$k = \text{brzina}$$

To će reći, konstanta prednje jednadžbe predstavlja nam uopće onu brzinu, kojom bi reakcija tekla, kad bi na početku te reakcije jedna i druga od supstancâ, koje stupaju u reakciju, bila nazočna u molekulskoj koncentraciji = 1.

To je na početku reakcije! Nakon izvjesnoga vremena (t) neće više biti aktivne mase jedne i druge supstance nepromijenjene, nego će biti umanjene za onaj dio grammolekule, koji se u tom vremenu kemijski izmijenio. Označimo li taj dio na pr. s x, onda će biti:

$$\text{brzina}_t = k \cdot (a - x) \cdot (b - x)$$

Kako vidimo, k je ostao isti i nosi ime konstanta brzine reakcije.

No mi imamo pred sobom esterifikaciju kao reverzibilski proces! Prema tomu, kako smo to i naprijed uočili, vrijedi, da se ona i njoj protivna reakcija saponifikacije nalaze u ravnoteži, pa im možemo dati ovaj općeniti oblik:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Na početku te reakcije jasno je, da su aktivne mase produkata, koji tom reakcijom nastaju (C + D), jednake ništici (C = 0 i D = 0). No nakon izvjesnoga vremena (t) treba voditi računa i o aktivnim masama nastalih produkata i o brzini protivne reakcije. Prema naprijed izvedenomu jasno je, da će u jednaku vremenu (t) biti aktivne mase za jedan i za drugi produkat jednako velike, t. j. onaj isti x kao i u naprijed navedenoj jednadžbi (C = x i D = x). Prema tomu brzina protivne reakcije biće u tom vremenu ovakva:

$$\text{brzina} = k' \cdot x \cdot x = k' \cdot x^2$$

Rekli smo, da se obje te reakcije napokon smire onda, kad se njihove brzine izjednače. To će dakako biti tek nakon izvjesnoga vremena. Označimo li to vrijeme na pr. sa $t = n$, to onda možemo brzine primarne i suprotne reakcije iskazati prema naprijed navedenomu ovako:

$$\text{brzina primarne reakcije}_{t=n} = k \cdot (a - y) \cdot (b - y)$$
$$\text{brzina protivne reakcije}_{t=n} = k' \cdot y \cdot y = k' \cdot y^2$$

Kod toga nam sada y označuje broj grammolekula, za koje se aktivna masa prvotnih supstancâ smanjila, a to je ujedno broj grammolekula, koje reprezentuju aktivnu masu nastalih produkata. Prema prije navedenomu u tački ravnoteže trebaju te brzine da budu jednake. Dakle:

$$k \cdot (a - y) \cdot (b - y) = k' \cdot y^2$$

Podijelimo li jednu i drugu stranu jednadžbe produktom $k \cdot y^2$, to ćemo dobiti:

$$\frac{(a - y) \cdot (b - y)}{y^2} = \frac{k'}{k}$$

Tako dobiveni kvocijenat $\frac{k'}{k}$ jeste ona količina, koju smo tražili i koju nazivamo konstantom kemijske ravnoteže. Možemo je označiti sa K, za razliku od k, t. j. konstante brzine kemijske reakcije.

Nastaje pitanje, kako ćemo u konkretnu slučaju saznati, kolika je ta konstanta. Na pr. kod naše reakcije između octene kiseline i etilnoga alkohola. Prema onome, kako smo tu reakciju napisali, slijedi, da prvotne tvari stupaju u reakciju u ekvivalentnim količinama, t. j. jedan mol octene kiseline s jednim molom etilnoga alkohola. Prema tomu je aktivna masa jedne i druge supstance jednako velik broj na pr. *a*. U početku su reakcije dakako aktivne mase estera i vode, t. j. nastalih produkata jednake ništici. No u tački ravnoteže vrijediće prema prije izvedenomu oblik:

$$\frac{(a - y) \cdot (a - y)}{y^2} = \frac{(a - y)^2}{y^2} = \frac{k'}{k}$$

U tu jednadžbu moći ćemo unijeti vrijednosti, ako kvantitativnim određenjem preostale octene kiseline saznamo molekulske koncentracije pojedinih supstancâ u našoj reakciji. Mi smo na 60 g bezvodne octene kiseline ($CH_3.COOH = 60$) stavili da utječe 46 g bezvodnoga alkohola ($C_2H_5 . OH = 46$). Kad bi ta reakcija tekla do kraja trebali bismo da dobijemo 18 g vode ($HOH = 18$) i 88 g etilnoga acetata ($CH_3.COO.C_2H_5 = 88$). No reakcija ne teče dokraja! U njoj dolazi do tačke ravnoteže pa ako u tom stadiju pogledamo, koliko nam je preostalo od jednoga mola octene kiseline, to ćemo titracijom konstatovati, da se u toj tački, uza prije navedene kvantitativne prilike, nalazi još jedna trećina mola octene kiseline. Prema tome prešlo je u ester samo dvije trećine jednoga mola octene kiseline i ne iznosi količina estera 88 g, nego samo 59 g. Iz tih podataka možemo izračunati konstantu ravnoteže te reakcije. Molske su promjene koncentracija u toj reakciji ove:

$$\text{Octena kiselina} = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}.$$

$$\text{Alkohol} \ldots = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}.$$

$$\text{Etilacetat} \ldots = \frac{2}{3}$$

$$\text{Voda} \ldots = \frac{2}{3}$$

Unesemo li to u prijašnju jednadžbu, to ćemo dobiti:

$$\frac{(1 - y)^2}{y^2} = \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}$$

Iz toga slijedi, da je konstanta kemijske ravnoteže u navedenoj reakciji jednaka $\frac{1}{4}$. Nastaje pitanje, čemu nam može poslužiti ta konstanta? U navedenom slučaju stavili smo u reakciju jedan mol octene kiseline s jednim molom etilnoga alkohola. U tim prilikama esterifikovalo nam se dvije trećine mola octene kiseline, t. j. 66,6%. Stavimo li na pr. u reakciju na jedan mol octene kiseline tri mola etilnoga alkohola, to ćemo iz konstante kemijske ravnoteže u toj reakciji moći izračunati, koliko nam se od izlazne octene kiseline esterifikovalo u tom novom slučaju. Tu vrijedi u tački ravnoteže ova jednadžba:

$$\frac{1}{4} = \frac{(1 - y) \cdot (3 - y)}{y^2}$$

Izračunamo li iz te jednadžbe nepoznanicu, to ćemo dobiti, da je $y = 0{,}9$. To će reći, u tom novom slučaju esterifikovaće se 90% od prvotne količine octene kiseline! Jasno izlazi na vidjelo Guldbergov i Waageov zakon o utjecanju masa.

Pogledamo li još jednom našu sliku, koja nam predočuje van't Hoffov model za traženje tačke ravnoteže u navedenoj reakciji između kiseline i alkohola, to ćemo vidjeti, da možemo iz njega pročitati na horizontnoj osovini procentni sastav komponenata u tački ravnoteže.

Tako smo pratili izvjesne teorijske zasade fizičke kemije, do kojih se došlo proučavanjem prilika kod esterifikacije i saponifikacije. No i proces saponifikacije, sam po sebi promatran tako, da se uoče uvjeti, koji ga pospješuju, doveo je također do znatnih teorijskih i praktičnih rezultata u području fizičke kemije.

Prema prije napisanoj našoj reverzibilskoj reakciji jeste voda onaj faktor, koji rastvara nastali ester u njegove komponente. No mi znamo iz iskustva, da se esteri vrlo rado raspadaju u svoje komponente utjecajem lužina, ali i utjecajem kiselina. Zato je nastalo pitanje, u čem je uloga svih tih triju faktora kod saponifikacije.

Ponajprije vrlo je različita brzina, kojom utječu navedene 3 tvari na estere. Poredimo li na pr. — a to se tačno može matematski iz kvantitativnih podataka izračunati — kolika je brzina kod saponifikacije jednoga estera spomoću kiseline i lužine, t. j. odredimo li u jednom i u drugom slučaju konstantu brzine, to je na pr. za decinormalnu lužinu i decinormalnu solnu kiselinu odnos tih konstanata kod saponifikacije metilnoga acetata 1350 : 1. Razbiramo, kako je utjecanje lužine u tom smjeru mnogo intenzivnije od utjecanja kiseline. Voda utječe kod toga najslabije! Iz svega toga zaključujemo, da je saponifikacija estera spomoću kiselina i baza katalitični proces, kod kojega kiseline i lužine vrše ulogu katalizatora. Reakcija se vrši već u samoj vodi, ali tako sporo, da ne može doći utjecajem vode do svršetka. No brzinu reakcije znatno pospješuju kiseline, kao katalizatori, a lužine upravo vanredno!

Budući da katalitično utječu kod saponifikacije estera različite kiseline različitom jakošću, a ta jakost ide paralelno s disocijacijom kiseline u vodi, to odatle zaključujemo, da je kod kiseline faktičan katalizator slobodni vodikov ion ($H^{\cdot}$). Što je nazočno više tih slobodnih ionata, to će reakcija biti brža! Jednako tako možemo se i kod lužina uvjeriti, da je pospješenje saponifikacije estera spomoću lužina očito zavisno od jakosti lužina, dotično od njihove disocijacije u vodi. Amonijev hidroksid (NH_4OH), poznata je slaba baza i vrlo je malo disocirana u vodenoj otopini. Njegovo katalitično utjecanje mnogo zaostaje za utjecajem ostalih alkalijskih hidroksida. Iz toga izlazi, da su kod lužina slobodni hidroksilni ionti (OH') faktični katalizatori kod saponifikacije.

Kod proučavanja tih prilika fizičkoj je kemiji pošlo za rukom tačno odrediti, da je katalitično utjecanje kiselina i baza kod saponifikacije estera proporcionalno koncentraciji

vodikovih, dotično hidroksilnih ionata. Zato je ta reakcija uzeta kao podloga za izvjesne metode određivanja slobodnih vodikovih ili hidroksilnih ionata u nekoj kiselini ili bazi. Tim metodama možemo osobito kod jačih kiselina i baza, a i kod kiselih soli, tačno odrediti koncentraciju navedenih ionata u nekoj vodenoj otopini. To je pak za proučavanje vodenih otopina u teorijske i u praktične svrhe od velika značenja. S nekojima od metoda u tu svrhu upoznaćemo se u našoj kemijskoj analizi mokraće.

NAJPROSTIJI DUŠIKOVI ORGANSKI SPOJEVI.

1. OBLIK DUŠIKA U ORGANSKIM SPOJEVIMA. Nakon ugljika, vodika i kisika najznatniji je organogeni elemenat dušik. Njegova vrijednost jeste naročito u tome, što su organski dušikovi spojevi od vrlo velika biokemijskoga i tehničkog značenja. Kako ćemo jasnije u biokemiji razbrati, bez dušikovih organskih spojeva — a tu su na prvome mjestu, i zato se tako zovu, proteini ili bjelančevine — ne možemo sebi zamisliti biljne, dotično životinjske protoplazmatske materije. U drugu ruku, da spomenemo samo anilinske boje i eksplozivne tvari, odmah nam izlazi na vidjelo značenje organskih dušikovih spojeva i u tehnici.

Već smo i dosada upoznali neke organske spojeve, u kojima ima dušika. Tako na pr. aldehidski amonijak, heksametilentetramin (urotropin), amilni nitrit. No nijesmo još upoznali homolognoga jednog niza zasićenih masnih spojeva, u kojima bi bio dušik stalna i znatna komponenta u svakom članu. Zato ćemo sada pristupiti proučavanju takvih spojeva.

Na prvome mjestu istaknućemo, da se dušik u organskim spojevima nalazi u obliku karakterističnih skupina, koje se mogu smatrati, bilo preostatkom amonijaka (NH_3), bilo preostatkom dušičnaste i dušične kiseline (HNO_2, HNO_3), bilo opet preostatkom cijanovodične kiseline (HCN). Kako vidimo, u nekojim od tih spojeva dušik je trovaljan, a u drugima — amo pripada i amonijev hidroksid (NH_4OH) — dušik je petorovoljan. Ovakvi preostaci nastupaju onda kao radikali u izvjesnim organskim spojevima, pa su kao jednovaljani radikali mnogo zastupani, i to osobito ovi:

-NH_2 amino- ili amidoskupina
-CN cijanova ili nitrilska skupina
-NO_2 nitroskupina
-NO nitrozoskupina

Promotrićemo najprije neke spojeve, što ih možemo smatrati kao derivate amonijaka.

2. AMINI I KISELINSKI AMIDI. Teorijski možemo sebi sasvim lijepo zamisliti, da se u amonijaku (NH_3), dotično u amonijevu hidroksidu (NH_4OH), mogu zamijeniti pojedini vodikovi atomi alkilskim radikalima. Uzmemo li kao takav radikal etil (C_2H_5), dobićemo ovakve derivate:

$$NH_3 = N\begin{cases}H\\H;\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases} = C_2H_5 \cdot NH_2$$

$$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5=\\H\end{cases} (C_2H_5)_2 : NH$$

$$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5=\\C_2H_5\end{cases} (C_2H_5)_3 : N$$

$$HO \cdot N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5=\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} N(C_2H_5)_4 \cdot OH$$

Ti se spojevi zovu amini, i to prvi je primarni amin, drugi je sekundarni, treći je tercijarni amin, a četvrto je kvartarna amonijeva baza. Budući da se kao radikal nalazi etil, to ih zovemo redom etilni amin, dietilni amin, trietilni amin i tetraetilni amonijev hidroksid. Prema tomu su svi ti spojevi derivati amonijaka, od kojega su nastali supstitucijom njegovih vodikovih atoma.

No ti se spojevi mogu zaista i načiniti, i onda jedan od drugoga odijeliti na osnovi njihovih individualnih svojstava. Proces po kojemu priređujemo navedene amine analogan je reakciji između amonijaka i solne kiseline:

$$HCl + NH_3 = NH_4 . Cl = NH_3 . HCl$$

Kao izlazni materijal za priredbu prije teorijski izvedenih amina služe nam alkilski halogenidi, na koje reagujemo amonijakom u vodenoj, ili još bolje, u alkoholskoj otopini. Uzmemo li

kao izlazni materijal etilni klorid, to će reakcija teći postepeno ovako:

$$C_2H_5 . Cl + NH_3 = C_2H_5 . NH_2 . HCl$$

t. j. najprije će nastati primarni etilni amin i solna kiselina. No ta solna kiselina vezaće se za taj amin analogno, kako se veže i za sam amonijak. Ipak će jedan dio nastalog amina nastupiti u slobodnu stanju, pa će onda reagovati s daljnom molekulom etilnoga klorida ovako:

$$C_2H_5 . Cl + C_2H_5 . NH_2 = (C_2H_5)_2 : NH . HCl$$

Procedura će se nastaviti i dalje će nastati:

$$C_2H_5 . Cl + (C_2H_5)_2 . NH = (C_2H_5)_3 : N . HCl$$

Tako je nastao tercijarni amin. No i od njega će se nešto osloboditi i napokon reagovati ovako:

$$C_2H_5 . Cl + (C_2H_5)_3 . N = N(C_2H_5)_4 . Cl$$

Naposljetku je dakle trovaljani dušik prešao u petorovaljani, a nastali spoj se čini kao supstitucijski derivat amonijeva klorida ($NH_4 . Cl$), pa ga zato nazivamo tetraetilni amonijev klorid.

Svi se ti spojevi nalaze u mješavini! Zato je potrebno naći metodu za njihovo odjeljenje. Ta se metoda osniva na jednom svojstvu, po kojem se primarni, sekundarni i tercijarni amini razlikuju od kvartarnih amonijevih baza, a to je, da se amini mogu bez raspadaja predestilovati, dok kvartarna amonijeva baza nije hlapljiva. Pogledamo li niže navedenu tabelu, koja nam prikazuje pregledno vrelišta pojedinih amina u njihovu homolognu nizu, to ćemo razbrati, da su najniži članovi plinovi, dotično lako hlapljive tekućine, a ostali tekućine, kod kojih između primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina opstoji dosta velika razlika u vrelištu.

Vrelišta amina:

	primarni	sekundarni	tercijarni
Metilni amin	−6°	+7°	+35°
Etilni amin	+19°	55°	90°
n-propilni amin	49°	98°	156°
n-butilni amin	76°	160°	215°
n-oktilni amin	180°	297°	366°

Na osnovi te razlike u vrelištima mogu se onda pojedini, osobito viši, amini vrlo lako odijeliti jedan od drugoga frakcionovanom destilacijom.

Primarne, sekundarne i tercijarne amine možemo dobro raspoznati jedne od drugih prema tomu, kako reaguju s dušičnastom kiselinom (HNO_2). Pustimo li na pr. na naš etilni amin, da utječe ta kiselina, to će doći do ove reakcije:

$$C_2H_5 . \overline{|N|}H_2 + HO . \overline{|N|} . O = N_2 + H_2O + C_2H_5 . OH$$

t. j. primarni se amin raspada tako, da iz njega izlazi elementarni dušik, a preostaje voda i alkohol.

Sekundarni amini reaguju također s dušičnastom kiselinom, ali ovako:

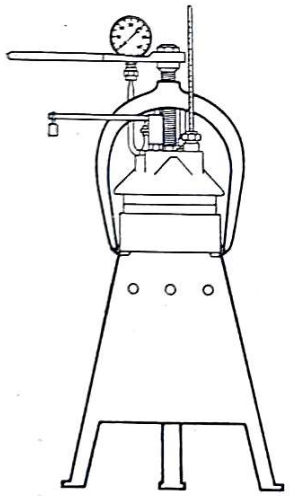
$$(C_2H_5)_2 : N\overline{|H + HO|} . N . O = HOH + (C_2H_5)_2 : N . NO$$

t. j. kod reakcije uz izlučenje vode nastaje kompleksan spoj između preostataka amina i nitrozoskupine iz dušičnaste kiseline. Zato se i zove nastali spoj nitrozamin, a to je žućkasta tekućina, posebna mirisa, koja se u vodi teško topi. Utječemo li na takav nitrozamin koncentrovanom solnom kiselinom, on se lako opet vraća u sekundarni amin. Odatle slijedi, da nitrozoskupina nije direktno vezana sa svojim dušikom na ugljikov atom, nego na dušikov. Upravo zato može se relativno lako opet izmijeniti. Napokon tercijarni amini ne reaguju uopće s dušičnastom kiselinom.

Osim navedenih svojstava niži se amini odlikuju topljivošću u vodi. Vodena je njihova otopina očite bazične

reakcije. Poredimo li na pr. vodenu otopinu amonijaka s jednako koncentrovanom vodenom otopinom kojega amina, to ćemo moći konstatovati, da su amini u vodenoj otopini mnogo jače baze, negoli amonijak. Slaboj bazičnoj reakciji amonijakove vodene otopine jeste razlog u tome, što amonijev hidroksid, koji u toj vodenoj otopini nastaje, tek je neznatno disociran na svoje ionte, t. j. on daje relativno malo slobodnih hidroksilnih ionata (OH'). Zagrijavamo li takvu vodenu otopinu, dušik će naglo iz svoje petorovaljanosti prijeći u trovaljanost i kao plin amonijak izaći iz otopine. Naprotiv amini u vodenoj otopini jamačno stvaraju s hidroksilnim skupinama spojeve, koji se vrlo lako i obilno disociraju i zato daju veliku količinu slobodnih hidroksilnih ionata, a zagrijavanjem te vodene otopine oni se ne raspadaju.

Daljno je svojstvo amina, da imaju poseban osobito karakterističan miris. Tako na pr. nalazi se di- i trimetilamin u tekućini, u kojoj se konzervišu ribe, na pr. haringe, pa upravo onaj poseban miris i potječe od njih. Osječno se taj miris može označiti kod većine nižih amina, kao miris po kuhanim racima. Viši članovi homolognoga niza u vodi se ne tope i nemaju mirisa. Specifična težina svih zasićenih masnih amina jeste manja od jedan.



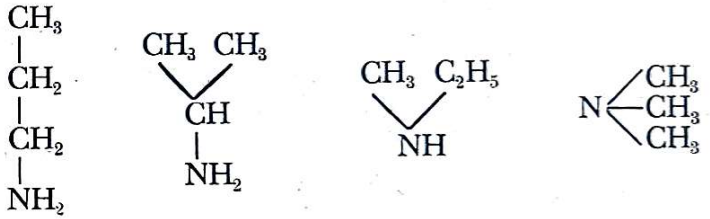
Slika 18. Autoklav.

Razumije se samo po sebi, da za pripremu pojedinih amina opstoje i specijalne metode. Mi smo se zadržali samo kod općenite metode, jer nam ona najjasnije objašnjava, da su amini supstitucijski derivati amonijaka. Tako na pr. možemo prirediti jedan od najobičnijih amina, a to je trimetilamin, zagrijavanjem salmijaka s formalinom u autoklavu na temperaturi od 120 do 160°. Sam autoklav prikazuje nam naša slika i mi razbiramo, da je to jedna kovinska teška posuda, koja se može dobro zatvoriti. Utaknutim termometrom pratimo povišenje temperature u njoj, što je postizavamo zagrijavanjem ozdo. Na našoj slici vidimo dalje, da je na autoklavu pričvršćen i manometar, kojim mo-

žemo pratiti povišenje tlaka, koje nastaje u autoklavu zbog zagrijavanja. Poradi toga, mogu se u autoklavu lako izvoditi mnoge sinteze, kod kojih je osim povišene temperature potreban još i povišeni tlak. Reakcija štono se vrši u autoklavu između salmijaka i formalina jeste ova:

$$2\,NH_4Cl + 9H\,.\,C\lessgtr^{O}_{H} = 3\,H_2O + 3\,CO_2 + 2(CH_3)_3 : N\,.\,HCl$$

U homolognom nizu alkilskih amina mogu dakako opstojati vrlo mnoge strukturske izomerije. Tako na pr. od empirijske formule C_3H_9N možemo napisati ove različite amine:



Zato je vrlo dobro, da imamo pomagala, a to je u prvom redu dušičnasta kiselina, kojima možemo razlikovati pojedine amine, U navedenom slučaju može nam još poslužiti kao pomagalo za raspoznavanje i to, da istražujemo, koliko još alkilskih skupina može dotični amin u sebe primiti. Toliko o aminima!

Kao derivate amonijaka možemo smatrati i kiselinske amide. Pogledamo li jednu jednobazičnu zasićenu masnu kiselinu, na pr. $CH_3\,.\,COOH$, to razbiramo, da bi amonijak s tom kiselinom mogao dati amonijevu sol. Dakle od octene kiseline mogli bismo prirediti amonijev acetat ($CH_3\,.\,COO\,.\,NH_4$). No nama je poznato, da možemo od pojedinih kiselina prirediti kiselinske kloride. Na pr. od octene kiseline acetilklorid ($CH_3\,.\,CO\,.\,Cl$). Iz jednoga i drugog tijela možemo doći do takvoga spoja, gdje će acetil radikal stupiti na mjesto jednoga vodikovog atoma u amonijaku. Utječemo li na acetilklorid amonijakom uz zgodne uvjete, to ćemo dobiti:

$$CH_3\,.\,CO\,.\,Cl + NH_3 = HCl + CH_3\,.\,CO\,.\,NH_2$$

Tako nastalo tijelo zovemo acetamid. To je kristalinska supstanca, koja se tali kod 82°, a prelazi u paru kod 222°. U vodi se topi i u čistu je stanju bez mirisa. Zbog slaboga onečišćenja ima obično karakterističan miris po miševima. Kako smo već prije u jednadžbi kod postanka acetamida istakli, ne veže se s njime oslobođena solna kiselina. Bazičan karakter toga amida minimalan je, pa se zato kompleksni spojevi njegovi s kiselinama već u vodi raspadaju. Jedino uz uvjete, na pr. u etarskoj tekućini uz uvođenje suhoga klorovodika, mogu se takvi spojevi amida s kiselinama držati u stabilnu stanju. To će reći kiselinski amidi zbog prisustva kiselinskoga preostatka u njihovoj građi smanjuju bazičan karakter amonijakova preostatka. Što više od njih se mogu načiniti spojevi s kovinama, analogni solima. Tako na pr. može naš acetamid u vodenoj tekućini rastvoriti živin oksid i sa živom načiniti ovakav spoj: $(CH_3 . CO . NH_2)_2Hg$.

Prije smo rekli, da se kiselinski amidi mogu prirediti i iz amonijevih soli zasićenih masnih kiselina. Za to treba na pr. amonijev acetat dobro žariti, pa će kod toga izgubiti jednu molekulu vode i prijeći u acetamid prema jednadžbi:

$$CH_3 . COO . NH_4 = HOH + CH_3 . CO . NH_2$$

Osim navedenih metoda možemo kiselinske amide dobiti i po nekima drugima organskim dušikovim spojevima. No mi smo istakli samo dvije metode, pa ćemo još navesti, da se kiselinski amidi spram dušičnaste kiseline vladaju analogno kao i primarni amini. Potonji prelaze u alkohol, t. j. aminoskupina (NH_2) bude u njima zamijenjena hidroksilnom skupinom. Dogodi li se to isto na pr. s našim acetamidom ($CH_3 . CO . NH_2$), to će on prijeći opet u octenu kiselinu ($CH_3.COOH$).

3. ALKILSKI CIJANIDI I KARBILAMINI. To je daljna grupa dušikovih spojeva, u kojima se javlja kao karakteristična skupina, preostatak cijanovodične kiseline (HCN). Taj preostatak može se pojaviti u dva izomerna oblika, i to ovako:

$$CN = \overset{\uparrow}{C}\equiv N \quad \text{ili} \quad NC = \overset{\uparrow}{N}=C$$

Prema tome treba razlikovati alkilske cijanide i alkilske izocijanide ili karbilamine. Te spojeve, jedne i druge, nazivaju još i nitrilima. Prema tomu govorimo o nitrilima i o izonitrilima.

Mješavinu etilnoga nitrila i izonitrila priredićemo tako, da destilujemo kalijevu sol etil-sumporne kiseline s cijankalijem. Reakciju predočujemo ovako:

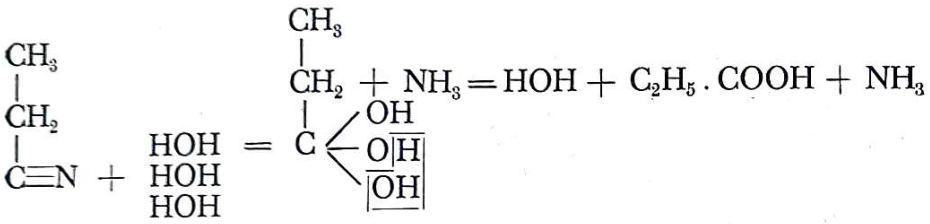
$$C_2H_5 . KSO_4 + KCN = K_2SO_4 + C_3H_5N$$

To je empirijska formula tekućine vrlo neugodna mirisa, što je dobijemo tom reakcijom. No destilujemo li tu tekućinu frakcionovano, to se ona može razdijeliti u dvije komponente, i to, jedna vrije kod 78° C, druga kod 98° C. Pobliže proučavanje obiju komponenata, od kojih prva zadržava u čistu stanju neugodan miris izlazne tekućine, a druga ga u čistu stanju gotovo sasvim gubi, pokazalo je ovo: S anorganskom kiselinom na pr. sa H_2SO_4 utječemo najprije na tekućinu višega vrelišta (kod 98° C), empirijskoga sastava C_3H_5N, i to kod povišene temperature, na pr., da je zagrijavamo do vrelišta uz dodatak kiseline u tikvici, na koju je nastavljeno povratno hladilo. Pokušamo li nakon izvjesnoga vremena predestilovati dobiveni produkat, to će nam kod temperature od neko 150° C prijeći u destilat jedno tijelo očito kiselinske prirode. Proučavamo li tu kiselinu pobliže, to ćemo moći konstatovati, da je to nama već poznata propionska kiselina ($C_2H_5 . COOH$). Dakle kiselina, koja ima jednako velik broj ugljikovih atoma, kao i izlazna tekućina (C_3H_5N). Učinimo li pak preostatak u tikvici dodatkom lužine alkalijskim, pa nakon toga ponovo destilujemo, to ćemo u destilatu dobiti amonijak. Iz svega toga zaključujemo, da nam je izlazna tekućina tijelo ovakve strukture:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\equiv N \end{array}$$

t. j. da imamo pred sobom etilni cijanid ili etilni nitril, koji pripada među onakve nitrile, o kojima smo već govorili kao o

izlaznom materijalu za pripremu kiselina. Ondje smo kazali, da kiseline nastaju saponifikacijom nitrila. Kod toga pod utjecajem vode nitrilska skupina (CN) prelazi u karboksilnu skupinu (COOH). To smo upravo i izveli prije opisanim postupkom s našom tekućinom, koja ima vrelište kod 98° C. S njom se naime dogodilo u principu ovo:



Iz svega toga slijedi, da je ugljik u tim spojevima direktno vezan za ugljik iz alkilskoga radikala, a da dušik u tom spoju nije direktno vezan za alkilski radikal, pa poradi toga već utjecajem vode, a još prije kiseline kod povišene temperature, izlazi iz toga spoja kao amonijak.

Nitrile možemo prirediti još i drukčije. Tako na pr. dobijemo etilni nitril pod utjecajem kalijeva cijanida na etilni jodid prema jednadžbi:

$$C_2H_5 . J + KCN = KJ + C_2H_5 . CN$$

Dalje, suhom destilacijom kalijeva cijanida, ili još bolje bezvodne žute krvne soli [$K_4Fe(CN)_6$], sa solima alkil-sumporne kiseline.

Tako dobiveni nitrili jesu tekućine posebna mirisa, specifične težine manje od vode. Niži se članovi u vodi tope. Vrelišta su im blizu jednoatomskih alkohola s jednako velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Kako smo već češće spomenuli sintetska ih kemija upotrebljava za pripremu kiselina. Proces, kojim prelaze u kiseline, nazvan je saponifikacijom, a može se uz zagrijavanje izvesti spomoću vode, kiselina i lužina. Osim toga pokazuju nitrili još i istaknutu sposobnost adicije. Ta sposobnost također služi u sintetskoj kemiji. Tako na pr., dođe li naš etilni nitril u kontakt s vodikom, i to najbolje tako,

da smjesu njegovih para i vodika provodimo preko finoga nikaljnog praška kod temperature od 180—200°, dobićemo:

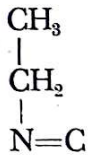
$$C_2H_5 . CN + 2\ H_2 = C_2H_5 . CH_2 . NH_2,$$

t. j. tijelo, koje je, kako vidimo, propilni primarni amin. Prema tome služe alkilski cijanidi u različne sintetske svrhe.

No dušik i ugljik mogu se vezati za alkilski radikal i preko dušikova atoma. Držimo, da je to tako u onoj tekućini, štono smo je priredili u početku, a koja ima niže vrelište (78° C) i vanredno neugodan miris. Dokazi zato jesu: Dodamo li dobivenoj tekućini vanredno neugodna mirisa i opet koje anorganske kiseline na pr. H_2SO_4, to će ta kiselina već kod obične temperature na nju utjecati tako, da izgubi neugodan miris, a tekućina, koja je isprva bila povrh kiseline kao uljeni sloj, potpuno će se sada u njoj otopiti. Destilujemo li tu otopinu, to ćemo u destilatu dobiti organsku kiselinu, no ta neće imati u sebi sva tri ugljikova atoma, nego samo jedan, t. j. ona je mravinja kiselina (H . COOH). Dodamo li pak preostatku u tikvici, iz koje smo destilovali, lužine, pa onda nanovo destilujemo, to će se u destilatu skupiti nama već poznati primarni etilni amin. Utjecanje dakle anorganske kiseline može se ovdje u principu prikazati ovako:

$$C_3H_5N + 2\ HOH = H . COOH + C_2H_5 . NH_2$$

Iz toga slijedi, da je struktura izlaznoga spoja ova:



Prema tomu je ovdje dušik direktno vezan za ugljik i poradi toga se iz izonitrilske (NC) skupine lakše odjeljuje ugljik, negoli dušik. Što više, Nef je iznio čitav niz eksperimentskih dokaza, da je u toj skupini ugljik vezan samo s dvije valencije za dušik. Dušik je prema tome i u tom slučaju trovaljan eleme-

nat, ugljik pak, u tom slučaju, bio bi u nižoj svojoj valenciji, t. j. vladao bi se kao d v o v a l j a n elemenat. O toj njegovoj dvovaljanosti govorili smo već i u anorganskoj kemiji kod ugljikova monoksida (CO). Organska je kemija iznijela niz dokaza za dvovaljanost ugljika.

Izonitrili ili karbilamini mogu se prirediti i po drugim metodama. Tako na pr., oni su kod niske temperature glavni produkat u ovoj reakciji:

$$C_2H_5 . J + AgCN = AgJ + C_2H_5 . NC$$

Kod povišene temperature prelazi takav izonitril u nitril ($C_2H_5 . CN$).

No najobičnija i najznatnija metoda za pripremu karbilamina jeste reakcija p r i m a r n i h amina — bilo masnih, bilo aromatskih — s kloroformom u prisustvu lužine. Reakcija na pr. s primarnim etilaminom teče ovako:

$$C_2H_5 . NH_2 + CHCl_3 + 3\ KOH = 3\ HOH + 3\ KCl + C_2H_5 . NC$$

Hoćemo li prema ovoj reakciji zaista prirediti jedan karbilamin, to je najzgodnije da postupamo ovako: 10 g anilina (to je aromatski primarni amin = $C_6H_5 . NH_2$) otopimo u 22 g kloroforma. U drugoj jednoj tikvici pomiješamo 24 g krute lužine u 80 g bezvodnoga alkohola. Dodajemo li pomalo prvu otopinu drugoj, uz miješanje i hlađenje, to će nam se stvoriti jedna kruta masa. Istjeramo li nakon toga na vodenoj kupelji iz nje alkohol, to će nam prema prije navedenoj jednadžbi preostati karbilamin i kalijev klorid. Dodatkom vode kalijev klorid prelazi u otopinu, a karbilamin se sabere na površini kao uljeni sloj, pa ga možemo odijeliti od vodene otopine u lijevku za odjeljivanje. Poznajemo ga po vanredno intenzivnu gadnom mirisu!

Kako iz toga razbiramo, takva priprema karbilamina jeste jedna jasna reakcija na primarne amine. Sekundarni i tercijarni amini ne mogu takvom pripremom prijeći u karbilamine. U drugu ruku, to je ujedno i reakcija na kloroform, pa je mi i izvodimo na tu tekućinu kod naših kemijskih analitskih vježbi.

Tako smo upoznali organske spojeve, u kojima se nalazi kao karakteristična skupina preostatak cijanovodika.

4. ORGANSKI SPOJEVI, U KOJIMA DOLAZI PREOSTATAK DUŠIČNASTE, DOTIČNO DUŠIČNE KISELINE. NITROPARAFINI. Napišemo li nama već poznate strukturske formule dušičnaste i dušične kiseline, dobićemo ovu sliku:

$$HNO_2 = N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O\end{matrix}; \quad HNO_3 = N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ = O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Iz tih strukturskih formula razbiramo, da možemo od jedne i od druge kiseline dobiti jednovaljane radikale, bilo oduzetkom v o d i k a, bilo oduzetkom h i d r o k s i l n e s k u p i n e. Oduzetkom vodika preostaju nam t. zv. kiselinski radikali dušičnaste i dušične kiseline, koje treba pisati ovako:

$$\leftarrow O . N{=}O \quad \text{i} \quad \leftarrow O . NO_2$$

Taj nitritski, dotično nitratni radikal, obično je vezan za kovine i tako imamo poznate anorganske soli, nitrite i nitrate. No mi sebi možemo lako zamisliti, a to se zaista može i načiniti, da se ti radikali — dakako preko kisika — vežu i za alkilske radikale. Na taj način dobićemo e s t e r e dušičnaste, dotično dušične kiseline, od kojih smo na pr. već upoznali amilni nitrit ($C_5H_{11} . O . NO$). S nekojim esterima viših alkohola s dušičnom kiselinom upoznaćemo se kod tih alkohola naročito kod glicerina.

No mi možemo sebi zamisliti, da se u strukturi dušičnaste dotično dušične kiseline izluči hidroksilna skupina, pa će nam i onda preostati jednovaljani radikali. Oni će sada imati slobodne valencije na dušikovu atomu. Izgledaće dakle ovako:

$$\leftarrow \overset{III}{N}O \quad \text{i} \quad \leftarrow \overset{V}{N}O_2$$

Prvi od njih nazivamo nitrozoskupinom, i mi smo već upoznali jedan organski spoj, u kojem se ta skupina javlja kod reakcije sekundarnih amina s dušičnastom kiselinom (nitrozamin). No mi možemo prirediti i takve spojeve, u kojima se javlja nitroskupina (NO_2), vezana za alkilske radikale svojim dušikom.

Taj je sada petorovaljan. Dobićemo spojeve, koji nose ime nitroparafini.

Da priredimo jedan i drugi takav spoj, poći ćemo od alkilskoga jodida i dodati mu srebrni nitrit. Tako će, na pr. etilni jodid, reagovati prema jednadžbi:

$$C_2H_5 . J + AgNO_2 = AgJ + C_2H_5 . NO_2$$

Dobili smo dakle jedan spoj, koji ima u svojoj formuli skupinu NO_2. Nastaje pitanje, kako je ta skupina vezana za etilni radikal. Kod izvođenja gornje reakcije nastaje tekućina, koja nema konstantno vrelište, nego se frakcionovanom destilacijom može razlučiti u dva tekuća individuuma. Prvi ima vrelište već kod 17° C, a drugi tek kod 114° C. Jasno je dakle, da se u toj prvotnoj tekućini nalaze dvije izomerije. Da saznamo kemijsku prirodu jedne i druge utjecaćemo na jednu i na drugu natrijevom ili kalijevom lužinom. Tekućina s vrelištem kod 17° s natrijevom će se lužinom brzo i lako razlučiti u etilni alkohol i dušičnastu kiselinu, dotično natrijev nitrit ($NaNO_2$). Iz toga slijedi, da je to tekućina esterskoga karaktera i da joj moramo dati ovu strukturu:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O . NO \end{array}$$

To je dakle etilni ester dušičnaste kiseline.

Dodamo li drugoj tekućini, koja ima vrelište kod 114°, lužine, to ona neće utjecati tako, da bismo iz te tekućine dobili natrijev nitrit i alkohol. No podvrgnemo li tu tekućinu redukciji nascentnim vodikom, to će nascentni vodik oduzeti iz nazočnoga spoja sav kisik i stupiti na njegovo mjesto, t. j. iz spoja $C_2H_5NO_2$ nastaće nama već poznati etilni amin ($C_2H_5 . NH_2$). Nasuprot, kad bismo redukciji podvrgnuli prvu tekućinu s vrelištem kod 17° dobili bismo iz nje alkohol i amonijak. Iz svega toga slijedi, da je druga tekućina izomeran spoj prvoj, ali da joj je ovakva struktura:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NO_2 \end{array}$$

Iz te strukture razbiramo, da je ovdje dušik direktno vezan za ugljik u etilnom radikalu jednako onako, kao i kod amina. I redukcija nascentnim vodikom govori nam zato po svom rezultatu, da su oba kisikova atoma vezana za petorovaljani dušik. Nascentni vodik nije oduzeo jedino ta dva kisikova atoma, nego je i dušik redukovao iz više oksidacijske forme na nižu.

Kako smo u prednjem slučaju priredili spoj etilne skupine s nitroskupinom, tako možemo prirediti i spojeve nitroskupine s ostalim alkilskim radikalima. Zovemo te spojeve nitroparafini, a spojeve uopće — i masne i aromatske — u kojima se nalazi nitroskupina, vezana dušikom, nazivamo pravi nitrospojevi. Pravi zato, jer ćemo vidjeti, na pr. kod nitroglicerina, da se i u njemu nalazi skupina NO_2, ali nije vezana dušikom, nego kisikom, pa je ona upravo nitratni radikal dušične kiseline ($O . NO_2$). Prema tomu nitroglicerin nije pravi nitrospoj, nego glicerinski nitrat!

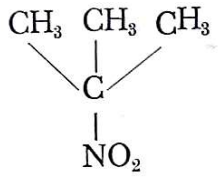
Nitroparafini imaju imena prema ugljikovodiku jednako velikoga broja ugljikovih atoma, pa ih poradi toga zovemo: nitrometan, nitroetan, nitropropan itd. Članovi toga homolognoga niza jesu bezbojne tekućine, etarskoga mirisa, koje destiluju, a da se kod toga ne raspadnu. Niži su članovi nešto malo topljivi u vodi.

Nitroparafini, o kojima je ovdje govor, odlikuju se jednim osobitim svojstvom, a to je, da se oni vodikovi atomi, koji se nalaze privezani za isti ugljikov atom, za koji je privezana i nitroskupina, mogu zamijeniti alkalijskim kovinama, ali i halogenim elementom bromom. U prvom smjeru utjecaćemo na nitrospoj u alkoholskoj otopini otopinom natrijeva etilata. Oboriće se bijeli kristalinski talog, koji će na pr. nastati ovako:

$$C_2H_5 . NO_2 + C_2H_5 . ONa = C_2H_5 . OH + CH_3 . CH\begin{matrix} Na \\ NO_2 \end{matrix}$$

Taj natrijev spoj s nitroparafinom, kao i ostali analogni spojevi, teško se topi u apsolutnom alkoholu, pa zato priprema tih spojeva služi za odjeljivanje nitroparafina od ostalih organskih spojeva.

Osobito treba istaći, da se s alkalijskim kovinama prema naprijed opisanom postupku mogu zamijeniti samo oni vodikovi atomi, koji su vezani za isti ugljikov atom, na kojem se nalazi i nitroskupina. Tako na pr. tercijarni nitrobutan ne stvara takvih spojeva. Njegova je struktura:



Jednako tako može i brom zamijeniti samo one vodikove atome, koji se nalaze na istom ugljikovu atomu, na kojem se nalazi i nitroskupina. Ako takvih nema, nema ni supstitucije!

Dalje odlikuju se nitroparafini, analogno aminima, karakterističnim reakcijama s dušičnastom kiselinom (HNO_2). Kod nitroparafina možemo također spomoću dušičnaste kiseline raspoznati primarne, sekundarne i tercijarne nitroparafine. Razumije se samo po sebi, da su produkti reakcija sasvim drugi, negoli kod amina, no karakteristični i različni kod primarnih i kod sekundarnih nitrospojeva. Tercijarni nitrospojevi ne reaguju s dušičnastom kiselinom!

Tako smo upoznali najglavnije zasićene masne spojeve, u kojima nastupa dušik kao karakterističan sastavni dio.

SUMPOR, FOSFOR, ARSEN I METALI U ZASIĆENIM MASNIM SPOJEVIMA.

1. SULFO- ILI TIOSPOJEVI. Sumpor je elemenat, koji je relativno dosta zastupan u umjetnim, a još više u prirodnim organskim spojevima. Već češće puta spomenuti znatni prirodni organski spojevi, što ih zovemo p r o t e i n i, imadu u sebi nesamo dušika, nego često i relativno malenu količinu sumpora. Na ovome mjestu mi ćemo upoznati najprostije sumporne organske spojeve. Budući da je sumpor elemenat analogan kisiku — kako je o tom bilo govora već i u anorganskoj kemiji — to možemo očekivati, da se u onim zasićenim masnim spojevima, u kojima ima kisika, taj kisik može zamijeniti dvovaljanim sumporom. Tako zaista i jest! Prema tomu dolazimo do spojeva, što ih možemo nazvati s u l f o a l k o h o l i m a, s u l f o e t r i m a i s u l f o k i s e l i n a m a. Mjesto sulfospojevi nazivamo ih još i tiospojevi.

Najznatniji od njih jesu t i o a l k o h o l i, koji nose još i ime m e r k a p t a n i. Te spojeve možemo prirediti na više načina. Najobičnije ih priređujemo tako, da utječemo na alkilske halogenide spojem, što ga zovemo kalijev sulfhidrat (KSH). Reakcija je ova:

$$C_2H_5 . J + KSH = KJ + C_2H_5 . SH$$

t. j. kod toga nastaje od etilnoga jodida e t i l n i m e r k a p t a n. Ta je metoda od značenja zato, da dobijemo uvid u strukturu merkaptana i mi vidimo, da je namjesto hidroksilne skupine (OH) u određenom alkoholu stupila jednovaljana skupina SH.

Od daljnih metoda spomenućemo, da merkaptane zgodno priređujemo destilacijom kalijeva alkilskoga sulfata i već spomenutoga kalijeva sulfhidrata, na pr.

$$C_2H_5 . KSO_4 + KSH = K_2SO_4 + C_2H_5 . SH$$

Tako smo dobili i opet jedan od najobičnijih merkaptana, a to je etilni merkaptan.

Kao karakteristično svojstvo tih spojeva istaknućemo ponajprije, da su to t e k u ć i n e, koje lako hlape, jer su im vrelišta niža od vrelišta dotičnih alkohola. Tako na pr. metilni merkaptan vrije već kod +6°, a metilni alkohol kod 66°. Etilni merkaptan vrije kod +35°, a etilni alkohol kod 78°. Uočimo li, da je po kemijskom sastavu razlika između alkohola i merkaptana samo u tome, što se u merkaptanima nalazi mjesto p l i n s k o g a elementa kisika k r u t i elemenat sumpor, onda nam je u prvi mah čudno, što merkaptani imaju niža vrelišta od alkohola. Tražeći fizička kemija razlog toj pojavi, konstatovala je, da su alkoholi, kao i mnoge druge tekućine, koje imaju u svojoj strukturi hidroksilnu skupinu — pače i sama voda — asocirane tekućine. To će reći, kod obične temperature ne opstoje u tim tekućinama pojedine slobodne molekule, nego su se njih dvije ili više asocirale u veći agregat od jedne molekule. Na pr. $(H_2O)_2$, $(C_2H_5 . OH)_2$ itd. Zato je jasno, da će kod zagrijavanja takvih asociranih tekućina trebati izvjesna količina topline, najprije zato, da se ti agregati raspadnu u slobodne molekule, a istom nakon toga daljna količina topline, da te slobodne molekule prijeđu u paru. Prema tomu alkoholi, kao asocirane tekućine, imaju viša vrelišta od merkaptana kao neasociranih tekućina!

Dalje, merkaptani su tekućine, koje se n e m i j e š a j u s v o d o m. Manje su specifične težine od vode, a imaju vanredno intenzivan i neugodan miris. Sliku o toj intenzivnosti, u vezi s netopljivošću u vodi dobićemo, kad uočimo ovaj događaj, štono se zbio s etilnim merkaptanom u Stockholmu. U jednom kemijskom institutu imali su bocu etilnoga merkaptana, koja se već dugo vremena nije nikako upotrebljavala. Zato je predstojnik instituta naložio slugi, da tu bocu odnese nekuda iz grada i baci u kakvu jarugu. Sluga ju je naprosto bacio u Melarsko jezero. Boca se otvorila, a merkaptan se razlio po površini vode. Kako nije u vodi topljiv, voda ga je raspršila po velikoj površini, a kako je lako hlapljiv i vanredno intenzivna neugodna mirisa, to je vjetar taj miris raznio po čitavu gradu. Stanovnici su mislili, da su negdje u blizini Stockholma iz unutrašnjosti zemlje

provalili smrdljivi plinovi, pa je u tu svrhu stupila u akciju posebna geološka komisija, dok se napokon nije saznalo, da taj smrad potječe samo od jedne boce etilnoga merkaptana.

Ime merkaptan jeste u vezi s daljnim jednim njihovim svojstvom, a to je, da se vodik u skupini SH lako može zamijeniti k o v i n a m a. Takvi, alkoholatima analogni spojevi, zovu se m e r k a p t i d i, a nastaju već utjecajem lužina na merkaptane. Kod alkohola — kako smo već čuli — dolazi do zamjene vodika u hidroksilnoj skupini tek utjecajem alkalijskih kovina u elementarnu stanju. Poznati su mnogi merkaptidi, pa tako na pr. i merkaptid, što ga dobijemo utjecajem merkaptana na živin oksid. Taj merkaptid dao je ime merkaptanima (lat. corpus mercurio aptum). Merkaptidi raspadaju se pod utjecajem mineralnih kiselina, i iz njih se oslobađaju merkaptani.

Nakon tioalkohola ili merkaptana dolaze na red po svom značenju t i o e t r i. Navešćemo dvije metode za pripremu tih spojeva. Prva od njih analogna je metodi za pripremu merkaptana iz alkilskoga kalijeva sulfata, samo što treba mjesto kalijeva sulfhidrata (KSH) uzeti neutralni kalijev sulfid (K_2S). Tako ćemo dobiti na pr. prema reakciji:

$$2\ C_2H_5 . KSO_4 + K_2S = 2\ K_2SO_4 + (C_2H_5)_2 . S$$

d i e t i l n i t i o e t a r, tekućinu također neugodna mirisa, koji nastaje od onečišćenja, što se vidi po tom, jer se zagrijavanjem s bakrenim prahom može taj miris odstraniti. Ta se tekućina ne topi u vodi.

Druga metoda pripreme tioetra oslanja se na živin merkaptid. On reaguje s etilnim jodidom ovako:

$$(C_2H_5 . S)_2Hg + 2\ C_2H_5J = HgJ_2 + 2\ C_2H_5 . S . C_2H_5$$

t. j. opet ćemo dobiti dietilni tioetar. Taj spoj interesantan je zbog toga, što se zamjenom vodika s klorom, u etilnim radikalima, može prirediti jedna tekućina, koja prelazi u paru kod 217°, a ta je para oslasna mirisa, no povrh toga otrovna, jer razara lako pluća, ako je udišemo. Zato su taj halogeni derivat

dietilnoga tioetra u ratu upotrebljavali kao otrovni plin. Sastav mu je ovaj:

$$(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$$

Taj plin zove se slačičnik (iperit, njem. Senfgas).

Toliko ukratko o tioetrima. Napokon možemo spomenuti, da opstoje i takve kiseline, u kojima ima sumpora, a pripadaju među masne spojeve. Jedna vrsta takvih kiselina nazvana je t i o k i s e l i n e i analogna je tioalkoholima i tioetrima. Tako ćemo na pr. tiooctenu kiselinu prirediti iz acetilklorida i kalijeva sulfhidrata ovako:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + KSH = KCl + CH_3 \cdot CO \cdot SH$$

To će reći, mjesto hidroksilne skupine u octenoj kiselini nalazi se skupina SH. Sama ta tiokiselina jeste bezbojna t e k u ć i n a, vanredno neugodna mirisa.

U drugu ruku možemo prirediti masni spoj kiseloga karaktera tako, da merkaptane podvrgnemo oksidaciji, na pr. s dušičnom kiselinom. Ta će oksidacija dovesti do ovakvoga produkta:

$$C_2H_5 \cdot SH \rightarrow C_2H_5 \cdot S\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix}$$

Kako iz njegove strukturske formule razbiramo, taj je spoj udruženje alkilskoga radikala s preostatkom sumporne kiseline, u kojemu je još uvijek jedan neoštećeni kiselinski vodik. To je tijelo k r i s t a l n o i jakoga kisela karaktera. Takve kiseline nazivamo s u l f o n s k i m k i s e l i n a m a, a možemo od njih prirediti i soli. Služe u sintetskoj kemiji, i to, vrlo mnogo u aromatskoj kemiji, pa ćemo se zato s njima ondje češće sastati. Naposljetku ćemo navesti, da t i o k i s e l i n e imaju neugodan miris, kao i ostali tiospojevi, dok s u l f o n s k e k i s e l i n e nemaju toga mirisa!

2. FOSFINI I ARSINI. Nama je već iz anorganske kemije poznato, da opstoji u kemijskom pogledu znatna i velika ana-

logija između dušika, fosfora i arsena. Zato možemo već a priori očekivati, da se jamačno mogu načiniti aminima slični spojevi i kod fosfora i arsena. Ti se spojevi nazivaju f o s f i n i i a r s i n i.

Spomoću fosforovodika (PH_3) i alkilskih halogenida možemo prirediti primarne, sekundarne i tercijarne fosfine, pače i kvartarne fosfonijeve baze. S porastom alkilskih skupina u molekuli raste bazičan karakter tih spojeva. Kako nam je iz anorganske kemije poznato, fosfor se razlikuje od dušika vrlo velikom svojom afinitetom spram kisika. Obični se fosfor sam upali! To svojstvo fosfora očituje se i kod fosfina, pa se na pr. fosfonijeve baze zagrijavanjem ne raspadaju kao amonijeve baze u alkohol i tercijarni amin, nego u zasićeni masni ugljikovodik i sekundarni fosfin, koji ima za petorovaljani fosfor privezan još jedan atom kisika. Dakle ovako:

$$P(C_2H_5)_4 \cdot OH = C_2H_6 + (C_2H_5)_3 \cdot PO$$

Sami fosfini jesu bezbojne t e k u ć i n e, intenzivna omamljiva mirisa. Tercijarni fosfin miriše u vrlo velikom razrjeđenju po hijacintima.

Uspjelo je prirediti i a r s i n e, no oni se ne mogu načiniti direktno iz arsenovodika (AsH_3). Njih priređuju tako, da kao izlazni materijal uzmu arsenovu kiselinu (H_3AsO_4). Od nje načine najprije derivat, gdje su jedna ili dvije hidroksilne skupine zamijenjene alkilskim radikalima. Tako na pr. $(CH_3)_2 \cdot As\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$. Podvrgnemo li takav derivat redukciji spomoću vodika, na pr. utjecajem cinkova amalgama i solne kiseline, to će onda nastati sekundarni arsin ($As\begin{matrix}-H\\-CH_3\\-CH_3\end{matrix}$). Primarni i sekundarni arsini oksiduju se odmah u uzduhu. Mogu se načiniti i tercijarni arsini, no oni se s vodom ne pretvaraju u baze.

S arsinima stoje u vezi k a k o d i l n i s p o j e v i, štono ih je proučavao znameniti anorganski i fizički kemičar B u n s e n. On ih je tako nazvao po neugodnu mirisu. Uzme li se u obzir taj neugodni miris i poznata otrovnost arsenovih spojeva, to je

jasno, da je rad s takvim spojevima zahtijevao mnogo samoprijegora i opreznosti. Bunsen je pokazao, da se od jednovaljane skupine $As(CH_3)_2$— može načiniti najprije spoj s kisikom, koji ima ime kakodiloksid i ima ovaj sastav:

$$[As(CH_3)_2]_2 . O$$

Taj se oksid može prirediti destilacijom arsenova trioksida (As_2O_3) s kalijevim acetatom ($CH_3 . COOK$). On je izlazni materijal za sve ostale kakodilne spojeve, pa se na pr. iz njega spomoću anorganskih i organskih kiselina uz zagrijavanje mogu prirediti solima analogni spojevi, koje nazivamo kakodilati. Na pr. zagrijavanjem sa solnom kiselinom nastaje kakodilklorid ovoga sastava:

$$As(CH_3)_2 . Cl$$

Kakodilati upotrebljavaju se u medicini.

3. SPOJEVI ALKILSKIH RADIKALA S KOVINAMA. GRIGNARDOVA REAKCIJA. Napokon ima i takvih zasićenih masnih spojeva, u kojima su alkilski radikali vezani za kovine, na pr. za cinak, magnezij, olovo, živu itd. Upoznali smo već neke spojeve, u kojima dolaze kovine, kao na pr. soli zasićenih masnih kiselina, zatim alkoholate i onda merkaptide; no sad ćemo istaći, da se mogu zgodno vezati jedan ili više alkilskih radikala direktno za metalne atome.

Jedan od najobičnijih takvih spojeva jeste spoj cinka s metilnim, dotično etilnim radikalima. Priređujemo ga tako, da zagrijavamo na pr. etilni jodid s praškastim cinkom. Najprije nastaje:

$$C_2H_5 . J + Zn = Zn{<}^{J}_{C_2H_5}$$

t. j. spoj, u kojemu je zaostao još i jedan atom joda; dakle etilni cinkov jodid. To je bijela kristalinska masa. Zagrijavamo li tu masu dalje, to će se ona početi raspadati ovako:

$$2\ C_2H_5ZnJ = ZnJ_2 + Zn(C_2H_5)_2$$

t. j. dobijemo cinkov dietil. Njega možemo destilacijom odijeliti, ali to valja izvršiti tako, da ne dođe u kontakt s uzduhom. Cinkov dietil sam se u uzduhu zapali! Valja ga dakle destilovati na pr. u vodikovoj atmosferi. Dobijemo tekućinu, koja vrije kod 118°. Cinkov dimetil vrije kod 46°, a cinkov dipropil kod 146°. Ti spojevi, koje nazivaju još i organometali, reaguju žestoko s vodom i s halogenim elementima. S vodom izlazi iz njih zasićeni masni ugljikovodik, a cinak prelazi u cinkov oksid.

Pustimo li da na cinkov dimetil utječe metilni jodid, to će kod toga nastati etan i cinkov jodid prema jednadžbi:

$$Zn(CH_3)_2 + 2\ CH_3 . J = ZnJ_2 + 2\ CH_3 . CH_3$$

Iz toga slijedi, da nam takvi spojevi mogu poslužiti u sintetske svrhe!

No od svih takvih kovinskih alkilskih spojeva najznatniji je spoj magnezija s alkilskim radikalima, gdje je uz alkilski radikal preostao još i atom kojega halogenog elementa, vezan za dvovaljani magnezij. Struktura je na pr. magnezijeva etilnoga jodida ova:

$$Mg{<}^{J}_{C_2H_5}$$

Takvi magnezijevi spojevi nazivaju se Grignardov reagens. Reakcije, kod kojih upotrebljavamo taj reagens nazivamo grignardizacija. Sam reagens priređujemo od alkilskoga halogenida na pr. od etilnoga jodida i elementarnoga praškastog magnezija tako, da ih izmiješamo međusobno u bezvodnom etru. Dobro je dodati magnezijevu prahu nešto malo elementarnoga joda. Reakcija je dosta burna tako, da etar počne ključati. Nastali magnezijev etilni jodid ne može se potpuno odijeliti od etra, pa držimo, da i etar stvara s njim adicioni spoj.

Upotrebu Grignardova reagensa kao i njegova svojstva osvijetlićemo s nekoliko primjera. Tako na pr. reaguje Grignardov reagens s vodom prema jednadžbi:

$$Mg{<}^{Cl}_{C_2H_5} + HOH = C_2H_6 + Mg{<}^{Cl}_{OH}$$

Tako dakle dobijemo zasićeni masni ugljikovodik.

Spomoću Grignardova reagensa možemo prirediti primarne, sekundarne i tercijarne alkohole. Primarni će alkohol nastati utjecajem vodikova peroksida na Grignardov reagens prema jednadžbi:

$$MgC_2H_5J + H_2O_2 = Mg(OH)J + C_2H_5.OH$$

Osobito je znatna sinteza tercijarnih alkohola spomoću Grignardova reagensa. Za pripremu tercijarnoga alkohola priredimo najprije adicioni spoj između acetona i Grignardova reagensa. Zatim utječemo na taj spoj vodom, pa će se on raspasti u magnezijev jodid, magnezijev hidroksid i odnosni tercijarni alkohol. To možemo prikazati ovako:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{array} + Mg\!<\!\begin{array}{l} J \\ CH_3 \end{array} = (CH_3)_2 : C\!<\!\begin{array}{l} O.MgJ \\ CH_3 \end{array}$$

$$2\,(CH_3)_2 : C\!<\!\begin{array}{l} O.MgJ \\ CH_3 \end{array} + 2HOH = 2\; \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + MgJ_2 + Mg(OH)_2$$

Napokon, spomoću Grignardova reagensa možemo sintetizovati i kiseline, na pr. octenu kiselinu iz magnezijeva metilnoga bromida i ugljičnoga dioksida. Najprije nastaje i opet adicioni spoj, koji se onda s vodom raspada u magnezijev hidroksilni bromid i octenu kiselinu. Prema tomu reakcija se vrši ovako:

$$Mg\!<\!\begin{array}{l} Br \\ CH_3 \end{array} + CO_2 = C\!\begin{array}{l} \swarrow O.MgBr \\ \Vert\ O \\ \searrow CH_3 \end{array}$$

$$C\!\begin{array}{l} \swarrow O.MgBr \\ \Vert\ O \\ \searrow CH_3 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + Mg\!<\!\begin{array}{l} Br \\ OH \end{array}$$

Tako smo na nekoliko primjera upoznali značenje navedenoga magnezijeva organskoga spoja za sintetsku kemiju. Ujedno smo time uglavnom promotrili sve najznatnije skupine zasićenih masnih spojeva, koje možemo smatrati derivatima zasićenih masnih ugljikovodika.

NEZASIĆENI MASNI SPOJEVI I NJIHOVI DERIVATI

NEZASIĆENI MASNI UGLJIKOVODICI I NJIHOVI NEZASIĆENI DERIVATI.

1. NEZASIĆENI UGLJIKOVODICI ETILENSKOGA I ACETILENSKOGA REDA. Ugljik i vodik stvaraju i takve spojeve, gdje dolazi na izvjestan broj ugljikovih atoma manje vodikovih, negoli što bi to moglo da bude prema nama već poznatoj općenitoj formuli C_nH_{2n+2}. Ti su spojevi također, što plinovi, što tekućine, a ima ih i u krutu stanju. Oni su najvećim dijelom produkti tvorničkih i laboratorijskih procesa i nijesu onako zastupani u prirodi, kako su zastupani zasićeni masni ugljikovodici u američkom sirovu petroleju. Uglavnom imamo dva homologna niza takvih ugljikovodika. Nazivamo ih nezasićenim ugljikovodicima. Prvi su od njih nezasićeni ugljikovodici lančaste strukture etilenskoga reda ili olefini. Prvi je njihov član etilen (C_2H_4). Drugi homologni niz ima relativno još manje vodika u sebi, a prvi mu je član acetilen (C_2H_2). O njemu smo već i u anorganskoj kemiji govorili; po njemu čitav taj niz nazivamo ugljikovodicima acetilenskoga reda.

Svi ugljikovodici etilenskoga reda ili olefini bilježe se općenitom formulom C_nH_{2n}. Interesantno je, da nijesu jedino olefini, kojima pripada ova općenita formula, nego da se tom općenitom formulom može označiti i jedna grupa cikličnih ugljikovodika, koji se nalaze u kavkaskoj nafti, pa ih poradi toga nazivaju naftenima!

Ugljikovodici pak acetilenskoga reda imaju općenitu formulu C_nH_{2n-2}.

Spomenućemo nekoliko metoda za pripremu nezasićenih masnih ugljikovodika. Oni nastaju nama već poznatim procesima suhe destilacije prirodnih komplikovanih ugljikovih spojeva, kao što su ugalj i drvo. Dakle kod fabrikacije rasvjetnoga plina i kod suhe destilacije drva! Zato ima u rasvjetnom plinu neko 4—5% nezasićenih ugljikovodika.

Najobičnija metoda za pripremu nezasićenih ugljikovodika olefinskoga reda jeste ona, koja uzima kao izlazni materijal jednovaljane (jednoatomske) alkohole. Tim alkoholima oduzima se zgodnim sredstvima, kao što je na pr. koncentrovana sumporna kiselina kod povišene temperature, iz svake alkoholske molekule jedna molekula vode. Dakle na pr. iz amilnoga alkohola — svejedno bio on primaran, sekundaran ili tercijaran — dolazimo do olefina prema jednadžbi:

$$C_5H_{11}OH = HOH + C_5H_{10}$$

Ovako nastali nezasićeni ugljikovódik zove se amilen i tehnički se na pr. može najlakše prirediti iz patočnoga ulja, zagrijavanjem sa cinkovim kloridom ($ZnCl_2$), kao sredstvom za oduzimanje vode.

Dalje kao laboratorijska metoda za pripremu olefina služi nam reakcija između alkilskih halogenida i alkalijskih alkoholata. Dakle na pr.:

$$C_2H_5 . J + C_2H_5 . OK = KJ + C_2H_5 . OH + C_2H_4$$

Ovako dobiveni olefin je prvi član u homolognom nizu i nosi ime etilen. Zato je običaj olefine nazivati još i alkilenima. Evo nekoliko članova iz tog homolognoga niza zajedno s njihovim vrelištem:

Ime:	formula	vrelište
Etilen	C_2H_4	-103_3
Propilen	C_3H_6	-48^0
n-butilen	C_4H_8	-5^0
n-amilen	C_5H_{10}	$+39^0$
Heksilen	C_6H_{12}	68^0

Priredićemo prvi od ovih ugljikovodika, za koji razbiramo, da je kod obične temperature plinsko tijelo. Priređujemo ga najzgodnije u onako složenoj aparaturi, kako smo je složili i kod pripreme običnoga etra. Dakle u veliku bocu stavimo smjesu običnoga alkohola i koncentrovane sumporne kiseline. Boca je začepljena čepom s tri otvora. Kroz jedan prolazi odvodna cijev, kroz drugi termometar, koji je uronjen u spomenutu smjesu, a kroz treći, lijevak za odjeljivanje. Smjesu treba zagrijati najzgodnije na pješčanoj kupelji, t. j. na kovinskoj zdjeli u kojoj se nalazi pijesak tako, da boca sa svojim dnom leži u pijesku. Temperaturu treba dići barem do 160^0 C, pa ćemo vidjeti, da se počinje razvijati bezbojan plin. Čim se to dogodilo, otvorimo lijevak za odjeljivanje, u kojemu se, za razliku, kako smo prireñivali etar, ne nalazi čisti alkohol, nego mješavina alkohola s dvostrukom količinom koncentrovane sumporne kiseline. Privođenjem novih količina te mješavine biće razvijanje etilena kontinuisano prema ovim jednadžbama:

$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = HOH + C_2H_5 . HSO_4$$
$$C_2H_5 . HSO_4 = H_2SO_4 + C_2H_4$$

Etilen je bezbojan plin, i na njemu možemo promotriti karakteristična svojstva nezasićenih masnih ugljikovodika. Ponajprije, taj plin zapaljen gori. Mješavina etilena i kisika zapaljena žestoko eksplodiše, žešće nego li mješavina jednako velikih količina etana (C_2H_6) i kisika, t. j. zasićenoga masnoga ugljikovodika i kisika.

Kao osobito karakteristične reakcije na etilen, koje vrijede i za ostale nezasićene spojeve pokazaćemo, da etilen uveden u bromnu vodu, tu bromnu vodu odboji. To će reći, etilen može da primi u svoje molekule 2 atoma broma i da prijeđe u posebnu uljenu tekućinu, ugodna mirisa, koju zovemo etilenski bromid. Ta nas reakcija nuka, da sebi zamišljamo, da se u strukturi etilena nalazi jedan dvostruki vez, pa zato kažemo, da je adicija broma, dotično joda, reakcija na dvostruki vez. Ona se vrši prema ovakvim strukturskim formulama:

$$C_2H_4 = \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}\ ;\quad \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2\,.\,Br\\ |\\ CH_2\,.\,Br\end{matrix}$$

Dakle, dvostruki se vez razvezao i na oslobođene valencije došao je brom.

Osim te karakteristične reakcije na dvostruki vez, možemo etilenom pokazati i Baeyerovu reakciju na dvostruki vez. U tu svrhu uvodimo etilen u otopinu kalijeva permanganata ($KMnO_4$), kojoj smo dodali nešto malo sode (Na_2CO_3). Intenzivno ljubičasta otopina odbojaće se nakon uvođenja etilena kroz izvjesno vrijeme. To će reći, etilen, kao predstavnik nezasićenih spojeva, jeste tijelo, koje se za razliku od zasićenih ugljikovodika, relativno lako može oksidovati.

Osim tih dviju karakterističnih reakcija na dvostruki vez pokazuju nezasićeni ugljikovodici, kao i drugi nezasićeni organski spojevi, još čitav niz svojstava, i ona su u vezi s njihovom nezasićenošću. To su u prvom redu različite adicije, na pr. vodika, amonijaka, anilina itd. Jedna takva adicija osobito je interesantna, i sastoji se u tome, da nezasićeni ugljikovodici mogu adirati ozon (O_3). Zato zovemo tu reakciju ozonskom reakcijom na nezasićene ugljikovodike. Tu reakciju možemo prikazati ovako:

$$CH_2{=}CH_2 + O_3 = \begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\ |\quad\quad |\\ O\text{—}O\text{—}O\end{matrix} \quad \text{ili} \quad \begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\ |\quad\quad |\\ O{=}O{=}O\\ \underline{\quad\quad\quad}\end{matrix}$$

T. j. u prvom produktu kisik je dvovaljan, a u drugom četvorovaljan.

Nastali spojevi zovu se ozonidi i eksplozivne su prirode.

Napokon ističe se kao osobito svojstvo nezasićenih spojeva, da se njihove molekule mogu same jedna na drugu adirati. Tako nastaju kondenzacijski i polimerni produkti nezasićenih spojeva.

Sve je to razlog, da su organski kemičari nastojali teorijski obrazložiti pojavu nezasićenosti i u strukturi nezasićenih spojeva prikazati vidljivim znacima njihovu nezasićenost. Prije negoli ukratko prikažemo mišljenja o pojavi nezasićenosti, upoznaćemo još i daljnu skupinu nezasićenih ugljikovodika acetilenskoga reda. Prvi je član acetilen, nakon njega slijedi alilen, a daljni članovi nazivaju se po acetilenu etilacetilen, propilacetilen, butilacetilen itd. Njihova je općenita formula C_nH_{2n-2}. Zamišljamo, de se u njihovoj strukturi nalazi jedan trostruki ili da se u njoj nalaze dva dvostruka veza. Tako bi, na pr. prva dva člana, t. j. acetilen i alilen, po svojoj strukturi izgledali ovako:

$$C_2H_2 = \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix}\ ;\qquad C_3H_4 = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\\ |||\\ CH\end{matrix}\quad \text{ili} \quad \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ C\\ \|\\ CH_2\end{matrix}$$

Što se tiče dobivanja ugljikovodika toga nezasićenog homolognoga niza, to ćemo istaći, da se navedena prva dva člana nalaze u rasvjetnom plinu. Dakle nastaju suhom destilacijom kamenoga uglja.

Dalje možemo ih prirediti iz nezasićenih ugljikovodika etilenskoga reda, na pr. iz samoga etilena ovako:

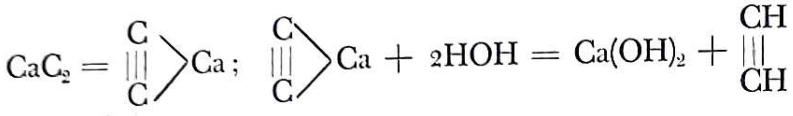
$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2\,.\,Br\\ |\\ CH_2\,.\,Br\end{matrix}\ ;\quad \begin{matrix}CH_2\,.\,Br\\ |\\ CH_2\,.\,Br\end{matrix} - 2HBr = \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix}$$

Ovo oduzimanje dviju molekula bromovodika postizava se zagrijavanjem s alkoholskom lužinom.

Još možemo istaći, da do ugljikovodika acetilenskoga reda možemo doći preko aldehida. Na pr. ovako:

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C{=}O\\ H\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\text{—}Cl\\ |\\ Cl\\ |\\ H\end{matrix};\quad \begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\text{—}Cl\\ |\\ Cl\\ |\\ H\end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix}$$

Glavni reprezentant toga homolognoga niza jeste a c e t i l e n. On je i inače tehnički znatno plinsko tijelo, koje se zbog toga priređuje naveliko iz kalcijeva karbida prema jednadžbi:



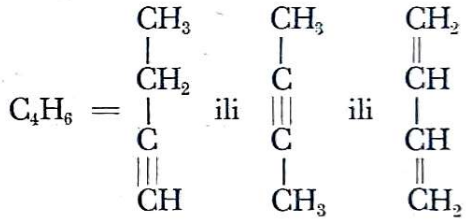
To je plin neugodna mirisa i otrovan. Lako se može pretvoriti u tekućinu, jer mu je kritična temperatura kod 35,5° C, a kritični tlak iznosi 61 atmosferu. Osim već navedenih svojstava, što ih pokazuju općenito nezasićeni spojevi, odlikuje se on još očitijom nezasićenosti. Na pr. njegova smjesa s kisikom eksplodiše zapaljena još intenzivnije, negoli smjesa etilena s kisikom. Zatim je njegova sposobnost adicije i kondenzacije jasnija negoli kod nezasićenih spojeva s jednim dvostrukim vezom. Kao zasebno svojstvo treba osobito istaći, da se onaj njegov v o d i k na ugljikovu atomu, koji je vezan s tri valencije za susjedni ugljikov atom m o ž e z a m i j e n i t i k o v i n a m a. Tako možemo prirediti srebrne, bakrene i natrijeve spojeve nesamo s acetilenom, nego i s ostalim njegovim homolozima. Oni su eksplozivni. Tako na pr. možemo uvođenjem acetilena u otopinu koje kupro-soli oboriti crveni talog k u p r o a c e t i l e n a ovoga sastava: C_2Cu_2. Saberemo li taj talog, to ga možemo, kada ga osušimo, udarcem dovesti do eksplozije. Budući da acetilen služi za rasvjetu, a kod toga prolazi cijevima, u kojima imade bakra, to se misli, da bi i ovdje moglo doći do stvaranja acetilenova spoja s bakrom i do eventualne eksplozije. No čini se, da to nije tako prosto, nego da treba bakar i acetilen staviti u podesnim prilikama u kontakt, da se može stvoriti spomenuti crveni talog kuproacetilena.

Acetilen služi za rasvjetu tako, da se polako u posebnim svjetiljkama razvija iz vode i kalcijeva karbida struja acetilena, koja izlazi na posebno udešen otvor, gdje se može zapaliti uz obilje uzduha. Plamenici su zato tako udešeni, da što više uzduha dolazi k acetilenu, koji gori. Nema li dovoljno uzduha, to acetilen gori čađavim plamenom. Osim toga upotrebljava se acetilen za rasvjetu o t o p l j e n u a c e t o n u pod izvjesnim

tlakom. Opet se onda može u zgodnim svjetiljkama, kakve na pr. često vidimo u željezničkim vagonima, zapaliti da gori mirnim i svijetlim plamenom.

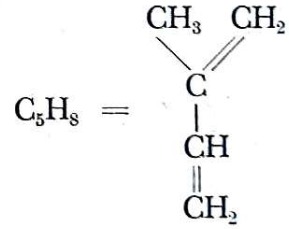
Acetilen upotrebljavaju i za t. zv. autogeno svarivanje kovina. U tu svrhu pušta se acetilen kroz plamenik. Taj je u principu nalik na nama već poznati D a n i e l l o v pipac. On gori tako, da k njemu neprestano dolazi nova količina kisika. Upravo zato mogu se takvim plamenom rezati kovinske ploče. To se radi tako, da se ploče najprije užare na izvjesnu mjestu, a onda se zaustavi struja acetilena, a na to užareno mjesto udara samo struja kisika, koja buši, dotično reže kovinsku ploču, jer je na tome mjestu pretvara u dotični kovinski oksid.

Napišemo li strukturu ugljikovodika acetilenskoga reda sa četiri ugljikova atoma, to joj možemo dati više oblika:



T. j. ili imamo jedan trostruki vez, ili dva dvostruka veza.

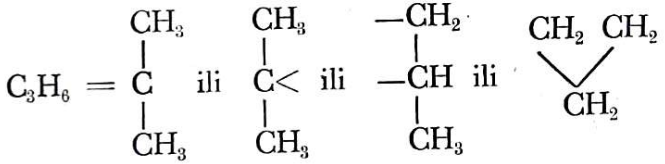
Analogni ugljikovodik s dva dvostruka veza i s pet ugljikovih atoma u molekuli zove se i z o p r e n i to zato što ima povrh toga još i r a š l j a s t i i l i i z o - v e z. Prema tomu izgleda ovako:



To je vrlo znatan nezasićeni ugljikovodik, i to zato, što stoji u vezi s jednim tehnički mnogo upotrebljavanim materijalom, što ga zovemo k a u č u k. Drži se, poglavito na osnovi mnogostranih

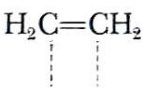
istraživanja Harriesovih, da je kaučuk izoprenov polimer. Sam izopren možemo načiniti od jednoga cikličnog ugljikovodika, koji se zove limonen ($C_{10}H_{16}$) tako, da se njegove pare provode preko slabo usijane platine. Izopren je tekućina, koja vrije već kod 37° C.

Tako smo upoznali glavne predstavnike nezasićenih masnih ugljikovodika etilenskoga i acetilenskog reda. Nezasićenost u njima prikazujemo dvostrukim, dotično trostrukim vezom između dva ugljikova atoma. Prema svemu onome, čime se odlikuju ti spojevi, taj dvostruki, dotično trostruki vez nije znak jačega i stabilnijega povezivanja ugljikovih atoma u dotičnoj molekuli, nego upravo znak slabijega i labilnijega veza. Promatramo li mogućnosti međusobnoga veza ugljikovih atoma u takvom jednom nezasićenom ugljikovodiku, na pr. u propilenu (C_3H_6), to možemo napisati ove kombinacije:



No nijedna od tih kombinacija ne stoji u saglasju s eksperimentskim rezultatima onako, kako se to čini za dvostruki vez. Tako na pr. može se iz jednoga halogenoga derivata s alkoholskom lužinom odcijepiti halogenovodik samo onda, kad se nalazi atom halogenoga elementa na takvu ugljikovu atomu, da je na susjednom ugljikovu atomu prisutan barem jedan vodik. Taj se onda odcjepljuje zajedno s halogenim elementom. Zato držimo, da između ta dva ugljikova atoma dolazi nakon toga odcjepljenja do dvostrukoga veza. Slaba strana običnoga strukturskoga prikazivanja takvoga dvostrukoga veza jeste u tome, što se kod toga čini, kao da su oba veza jednakopravna. No tome nije tako! Jedan se od njih vrlo lako razvezuje, kako nam to pokazuju u prvom redu adicije halogenih elemenata na nezasićene ugljikovodike. Zato prema Baeyerovoj teoriji napetosti držimo, da je smjer valencija kod dvostrukoga veza pomaknut iz svoga položaja za izvjestan broj

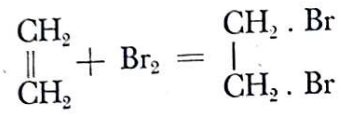
stupnjeva, a kod trostrukoga za još veći, a taj otklon smjerova uzrokuje izvjesnu napetost tih valencija. Ta napetost onda dovodi do labilnosti na tome mjestu u molekuli nezasićenoga spoja. Osim toga pomišljaju drugi istraživači, da se uz obične ugljikove valencije kod nezasićenih spojeva nalaze još na svakom atomu po jedna parvijalna ili rezidualna valencija, koja još nije potpuno iskorišćena. Zato obično strukturu dvostrukoga veza označujemo još i ovako:



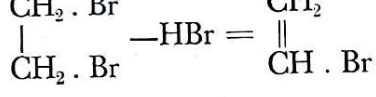
gdje nam parcijalne valencije označuju smjerovi prikazani crticama. Jasno je onda, da je u takvim prilikama vrlo laka adicija i polimerizacija. Što se polimerizacije tiče, to se u novije vrijeme mnogo govori o tom, da osobito oni spojevi lako stvaraju polimerne produkte, kod kojih se uz glavne valencije nalaze raspoložive još i sporedne valencije, a te onda olakšavaju polimerizaciju. Tako ćemo na pr. u biokemiji čuti, da danas zamišljamo velike molekule ugljikovih hidrata, kakav je na pr. amilum ili skrob, kao komplekse, koji su nastali polimerizacijom spomoću t. zv. sporednih valencija iz relativno malenih molekula, snabdjevenih sporednim valencijama.

2. NEZASIĆENI HALOGENI I HIDROKSILNI DERIVATI I NJIHOVI OKSIDACIJSKI PRODUKTI. Nezasićeni ugljikovodici etilenskoga i acetilenskoga reda jesu izlazni materijal za čitav niz derivata. Te derivate možemo uglavnom podijeliti u dvije grupe. U prvu dolaze takvi, koji su i sami nezasićeni, t. j. koji su u svojoj strukturi zadržali dvostruki, dotično trostruki vez. U drugu pak grupu dolaze takvi derivati, koji su nastali iz nezasićenih ugljikovodika zgodnom adicijom tako, da su prešli u zasićene spojeve. Kako kod toga na taj način dolaze u jednu molekulu dva ili više elementarnih novih atoma, dotično dvije ili više jednakih ili različnih skupina, to ovu drugu grupu derivata možemo zgodno nazvati polideriva tima. Najprije upoznaćemo glavne derivate, koji su i sami nezasićeni spojevi.

Utječemo li na pr. na etilen s elementarnim bromom, to će se dakako dvostruki vez razvezati i dobićemo nama već poznati zasićeni derivat, etilenski bromid, prema jednadžbi:

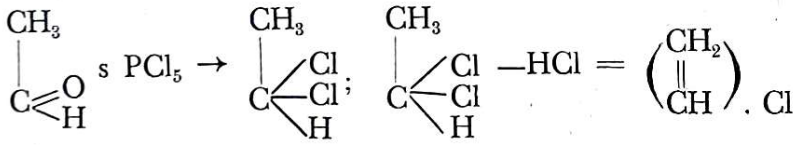


No taj etilenski bromid može nam sada poslužiti kao izlazni materijal za pripremu nezasićenoga halogenog etilenova derivata. Utječemo li naime na etilenski bromid alkoholskom lužinom, to će nam ona odcijepiti iz njega bromovodik, pa će kod toga nastati novi produkat ovako:



Taj nezasićeni halogeni derivat zovemo v i n i l n i b r o m i d poradi toga, što je brom vezan za nezasićeni radikal, koji zovemo v i n i l.

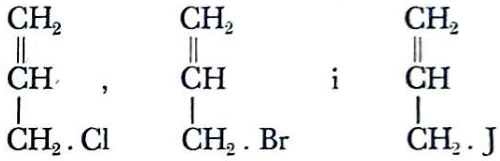
Vinilni klorid možemo prirediti i iz aldehida, i to ovako:



Tako dobiveni vinilni klorid jeste plin, koji rado polimerizuje. Karakteristično je za vinilni bromid i klorid to, da se halogeni elemenat nalazi na takvu ugljikovu atomu, koji je vezan d v o s t r u k i m vezom za susjedni ugljikov atom. Uspjelo je načiniti i monobrom acetilen. On izgleda ovako:

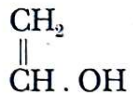
Takvi halogeni derivati razlikuju se od zasićenih time, što se iz njih lužinama ne može atom halogenoga elementa z a m i j e-

n i t i h i d r o k s i l n o m s k u p i n o m, a jednako ne reaguju s alkoholatima tako, da bi kod toga nastali etri, nego rado odcjepljuju halogenovodik i prelaze u acetilen. Drugojačije je kod nezasićenih halogenih derivata, koji nastaju iz propilena, a imadu halogene elemente privezane za onaj ugljikov atom, koji nije vezan dvostrukim vezom za svoga susjeda. To su a l i l n i h a l o i d i. Oni su ovakvi:



Alilni klorid vrije kod 46°, bromid kod 70°, a jodid kod 103°. Kod njih mogu da budu i takve supstitucije kao i kod zasićenih halogenih derivata, pa zato služe u mnoge sintetske svrhe. Povrh toga imaju oni i svojstva, što proizlaze iz dvostrukoga veza, koji se u njima nalazi.

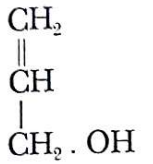
Od nezasićenih halogenih derivata možemo doći i do h i d r o k s i l n i h. To bi bili jednovaljani ili jednoatomski n e z a s i ć e n i a l k o h o l i. Prvi od njih imao bi prema etilenu ovakvu nezasićenu strukturu:



No ovakvo tijelo, vinilni alkohol, gdje je hidroksilna skupina na onom ugljikovu atomu, koji je vezan d v o s t r u k i m vezom za svoga susjeda, n i j e s t a b i l n o. Intramolekulskim razmještajem prelazi ono u stabilan zasićen izomeran spoj, a to je u našem slučaju acetaldehid. Iz toga slijedi, da vinilni alkohol opstoji samo kao intermedijski produkat i po pravilu, što ga je konstatovao prvi E r l e n m e y e r prelazi odmah u acetaldehid.

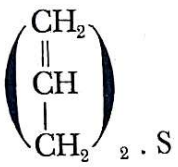
No može hidroksilna skupina doći na takav nezasićen preostatak, gdje je ugljikov atom, na kojem se ona nalazi, vezan samo j e d n o s t r u k i m vezom za svog susjeda. To je na pr.

alilni alkohol kao glavni reprezentant nezasićenih jednoatomskih alkohola. Njegova je struktura ovakva:



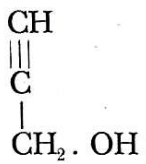
Do njega možemo doći od alilnih halogenida vlažnim srebrnim oksidom. Alilni alkohol je tekućina, bodljiva mirisa, koja vrije kod 96,5°.

U vezi s tim alkoholom možemo spomenuti jedan spoj, koji ima alilni radikal vezan za sumpor. Struktura mu je dakle ovakva:



Prema tomu, to je alilni sulfid. Mi ga spominjemo zbog toga, što je on glavna sastojina posebne karakteristične supstance, koja se nalazi kao uljena tvar u češnjaku. Može se prirediti i sintetski iz alilnoga jodida kalijevim sulfidom (K_2S).

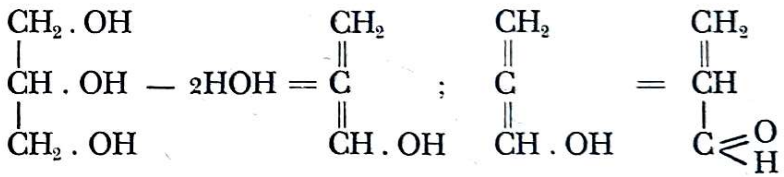
Iza alilnoga alkohola slijedili bi daljni nezasićeni jednoatomski alkoholi dvostrukoga, dotično trostrukoga veza. Takav jedan trostrukoga veza je propargilni alkohol, tekućina ugodna mirisa, koja ima ovu strukturu:



Onaj vodikov atom, što se nalazi na ugljiku, a koji je vezan trostrukim vezom za svoga susjeda, može se jednako kao i kod acetilena zamijeniti također kovinama. Kod toga nastaju eksplozivni spojevi.

Oksidacijom navedenih nezasićenih alkohola, dakle alilnoga i propargilnoga alkohola, dolazimo do nezasićenih aldehida. Prvi se zove akrolein, a drugi propargilni aldehid.

Akrolein možemo prirediti, osim iz alilnoga alkohola, još i zgodno iz glicerina. To ćemo zaista i načiniti! U jednu veliku staklenu tikvicu za destilaciju metnućemo smjesu od jednog dijela bezvodnoga glicerina i 5 dijelova bezvodnoga kalijeva kiseloga sulfata ($KHSO_4$). Tu ćemo smjesu ugrijati do blizu 200° C. Kod te temperature predestilovaće nam kroz nastavljeno dugačko hladilo bezbojna tekućina, vrlo penetrantnoga mirisa, koja je po tom mirisu i dobila ime akrolein (acer = žestok, oleum = ulje). Taj miris poznat nam je iz iskustva, na pr. kad zagori mast, ili kad tinja lojana svijeća. Ta tekućina vrije već kod 52,4° C, smrzava se kod —87°, a specifična joj je težina 0,8447. Reakcija, štono se vrši kod postanja akroleina iz glicerina, osniva se na tome, što kalijev kiseli sulfat još uvijek krije u sebi sposobnost sumporne kiseline za oduzimanje vode iz molekula organskih spojeva. Kod navedene temperature gubi zato glicerin dvije molekule vode i prelazi najprije u nezasićeni jednoatomski alkohol s 2 dvostruka veza u molekuli. No prema Erlenmeyerovu pravilu nije taj alkohol stabilan, nego prelazi odmah u izomerni aldehid, akrolein. Stvar dakle teče ovako:



Ovu reakciju možemo izvesti i u epruveti kao reakciju na glicerin, kako to i radimo u analitskoj kemiji.

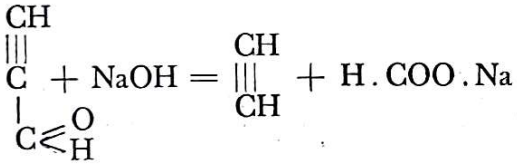
Pogledamo li strukturu akroleina, to razbiramo, da je to i aldehid i nezasićen spoj. Poradi toga mu jedna i druga pojava daje svoja posebna svojstva. Na pr. on utječe kao i svi aldehidi reduktivno. Može se pretvoriti u aldehidsku smolu. Stvara kondenzacijske i polimerizacijske produkte. Jedino spram amonijaka vlada se zbog prisustva dvostrukog veza nešto drugojačije.

Ne nastaje nama poznati aldehidski amonijak, nego, uz gubitak vode, udruže se dvije molekule akroleina s amonijakom u jedan bazičan amorfni kruti spoj, nalik na želatinu. Empirijski mu je sastav prema ovoj jednadžbi postanja:

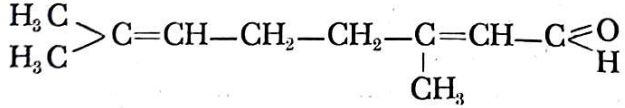
$$2\ C_3H_4O + NH_3 = H_2O + C_6H_9ON$$

Spomenuli smo i propargilni aldehid. On ima prema propargilnom alkoholu ovakvu strukturu:

Utjecajem lužina ne prelazi on u aldehidsku smolu, nego se raspada u acetilen i mravinju kiselinu prema jednadžbi:



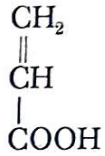
Od viših aldehida možemo spomenuti jedan, koji se nalazi u etarskim uljima mnogoga bilja kao mirisna tvar. To je ona posebna mirisna tvar, što je osjećamo u limunovoj i narančinoj kori, pa se iz toga materijala može i izvaditi. Zato je tomu aldehidu i ime citral ($C_{10}H_{16}O$). To je kod obične temperature uljena tekućina, ugodna mirisa, a vrije iznad 100°. Po svojoj strukturi jeste citral u vezi s jednim nezasićenim alkoholom. On se također odlikuje ugodnim mirisom i zove se geraniol. Citralova je struktura ovakva:



Od citrala mogu se prirediti još i neke druge mirisne tvari, kao na pr. jonon, koji ima u razrijeđenu stanju vanredno

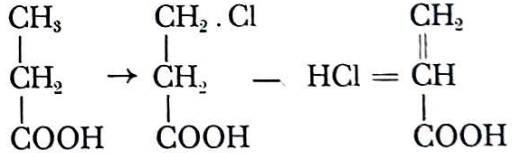
ugodan miris po ljubičicama. Jonon je po svojoj strukturi cikličan spoj.

Oksidacijom nezasićenih aldehida dolazimo do jednobazičnih nezasićenih kiselina. Tako od akroleina nastaje akrilna kiselina, koja prema tome ima ovu strukturu:



Nakon akrilne kiseline slijedi nezasićena kiselina sa četiri ugljikova atoma u molekuli, koja se zove krotonova kiselina. Dalje u isti taj homologni niz jednobazičnih nezasićenih kiselina pripada i uljna ili oleinska kiselina, koja je u prirodnim uljima vrlo raširena. Ona ima u sebi 18 ugljikovih atoma. Prirodna je također i eruka kiselina, koja prema općenitoj formuli za kiseline toga homolognog niza ($C_nH_{2n-2}O_2$) ima formulu $C_{22}H_{42}O_2$.

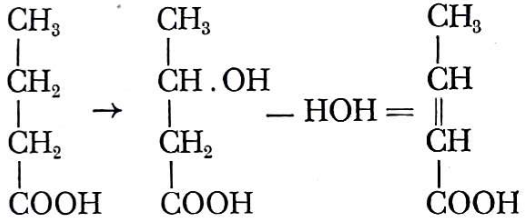
Spomenuli smo, da do tih kiselina dolazimo oksidacijom nezasićenih aldehida. Osim te metode spomenućemo još i dvije općenite. Prva od njih ide preko zasićenih monoklor-jednobazičnih kiselina. Na pr. ovako: Od propionske kiseline načinimo najprije monoklorpropionsku kiselinu. Ovoj potonjoj možemo oduzeti klorovodik, pa će prijeći u akrilnu kiselinu. Taj postupak možemo ilustrovati ovim strukturskim formulama:



Tako priređena akrilna kiselina je tijelo, koje ima talište već kod 12,3°, a specifična mu je težina 1,051. Ona je dakle kod obične temperature tekućina, bodljiva mirisa, topljiva u vodi, a vrije kod 140° C. U vodenoj otopini jaka je kiselina, t. j. njezina konstanta disocijacije jeste veća od konstante disocijacije zasićene masne kiseline s jednako velikim brojem ugljikovih

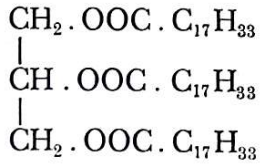
atoma u molekuli, a to je propionska kiselina. Od zasićenih kiselina razlikuje se akrilna, a i ostale nezasićene kiseline, koje poradi uljne kiseline obično nazivamo još i kiselinama reda uljne kiseline, time, što se lako mogu oksidovati. Razlog je tomu dvostruki vez, koji se nalazi u njihovoj strukturi. Oksidacijom drobi se molekula kiseline upravo na onom mjestu, gdje se nalazi dvostruki vez, pa zato možemo iz produkata oksidacije saznati, gdje se nalazi dvostruki vez. Molekule se nezasićenih kiselina raspadaju također i taljenjem s lužinom u uzduhu!

Krotonova kiselina može se prirediti iz zasićene masne kiseline, koja osim karboksilne skupine ima još i jednu hidroksilnu skupinu. Oduzimanjem vode iz takve oksikiseline nastaje krotonova kiselina, kako nam pokazuju ove strukturske formule:



Navedena je struktura krotonove kiseline dakako samo jedna od njezinih izomerija. Ima 4 obične strukturske izomerije i još jedna posebna peta, a sve imaju empirijsku formulu $C_4H_6O_2$.

Jedna je od najznatnijih nezasićenih jednobazičnih kiselina već spomenuta uljna kiselina. Ona se javlja kao sastojina prirodnih masti i ulja u obliku estera s troatomskim alkoholom glicerinom. Empirijska joj je formula $C_{18}H_{34}O_2$ ili $C_{17}H_{33}$. COOH. Prema tomu će ester triolein imati ovaj sastav:

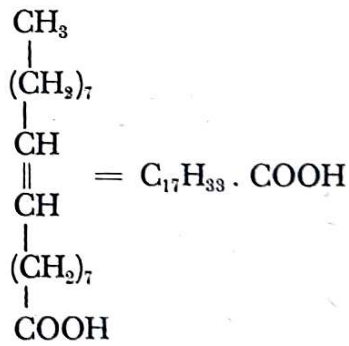


t. j. glicerin je dao 3 svoje hidroksilne skupine, a na njihovo mjesto stupio je preostatak uljne kiseline, koja je izgubila svoj kiselinski vodik. U mastima nalazi se uz uljnu kiselinu još i pal-

mitinska ($C_{15}H_{31}$. COOH) i stearinska kiselina ($C_{17}H_{35}$. COOH). One su zasićene kiseline i kod obične temperature kruta su tjelesa. Uljna kiselina i njezin ester, triolein, jesu uljene tekućine žućkaste boje.

Uljnu kiselinu možemo dakle dobiti saponifikacijom prirodnih masti i ulja. Tu je ona dakako pomiješana, sad s većom, sad s manjom količinom stearinske i palmitinske kiseline. Zato je treba od njih odijeliti. Budući da je ona tekućina, postizava se to zgodnim istiskavanjem mješavine navedenih triju kiselina. Uljna se kiselina može od ostalih dviju odijeliti i na osnovi toga, što se njezina olovna sol, za razliku od olovnih soli stearinske i palmitinske kiseline, lako topi u etru. Talište uljne kiseline jeste kod 14°. U čistu stanju ona je bez mirisa, no kao nezasićeni spoj lako se oksiduje u uzduhu. Otopimo li uljnu kiselinu u kloroformu, pa dodamo toj otopini joda, koji se također otapa violetnom bojom u kloroformu, to će se, uz slabo zagrijavanje, jodna otopina odbojati, t. j. uljna će kiselina adirati jod. Na tom svojstvu osniva se jedna količina, karakteristična za pojedine vrste masti i ulja, a zove se jodni broj dotične masti ili ulja. Što je u nekoj masti više trioleina, to ona ima veći jodni broj i to je ona većma tekuća. Zato se napola tekuće masti mogu stvrdnuti tako, da se nezasićena uljna kiselina pretvori u zasićenu stearinsku ($C_{17}H_{35}$. COOH), a ta je kruto tijelo. To se postizava adicijom vodika. Takva adicija glatko teče uz praškasti nikalj kao katalizator kod povišenoga tlaka i temperature (200° C).

Na osnovi traženja, gdje se nalazi dvostruki vez u uljnoj kiselini, došlo se do ovakve njezine strukturske formule:



Da je zaista dvostruki vez na tom mjestu, izlazi odatle, što se opreznom oksidacijom uljne kiseline, raspadnu njezine molekule u dvije kiseline. Jedna od njih odgovara gornjemu dijelu navedene strukture, pa je zasićena masna kiselina, nazvana pelargonova kiselina (C_8H_{17}.COOH), a druga je azelainska kiselina. Ona je dvobazična, jer u donjemu dijelu navedene strukture već ima jedna gotova karboksilna skupina. Oksidacijom uljne kiseline nastala je druga karboksilna skupina. Zato je struktura azelainske kiseline ovakva:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Naposljetku još ćemo spomenuti, da se uljna kiselina može pretvoriti u kruto tijelo. To se tijelo zove elaidinska kiselina. Ona je izomerna s uljnom kiselinom. To skrućivanje postizavamo utjecajem dušičnaste kiseline, uz zgodne uvjete. Ta nam reakcija služi kao dokaz za uljnu kiselinu.

Tako smo upoznali najglavnije nezasićene masne kiseline. Razumije se samo po sebi, da se prema njihovoj jednobazičnosti mogu od njih načiniti različite soli, jednako tako i drugi derivati, kao što su na pr. esteri.

ZASIĆENI DERIVATI NEZASIĆENIH MASNIH UGLJIKOVODIKA.

1. POLIHALOGENI I POLIHIDROKSILNI DERIVATI. Već smo kod zasićenih masnih ugljikovodikâ čuli, da se u njihove molekule može namjesto vodikovih atoma unijeti više halogenih atoma. Tako smo na pr. potanko govorili o triklormetanu ili kloroformu (CH.Cl_3) i o trijodmetanu ili jodoformu (CH.J_3). Jednako smo tako istakli, da se i u više zasićene masne ugljikovodike može unijeti veći broj, na pr. bromovih atoma.

Sad ćemo istaći, da do halogenih poliderivata možemo vrlo lako doći i po nezasićenim masnim ugljikovodicima. To smo već i vidjeli, kad smo priredili etilen (C_2H_4) i uvodili ga u bromnu vodu. Kod toga je etilen bromnu vodu odbojao, vezao za sebe, za svaku molekulu 2 atoma broma i prešao u zasićeni halogeni derivat, etilenski bromid ($CH_2Br.CH_2Br$). To je tekućina ugodna mirisa. Ona se skrućuje već kod $+10^0$, a vrije kod 131^0. U vodi se ne otapa. Specifična joj je težina 2,1804. Služi mnogo za organske sinteze, pa je zato na naprijed navedeni način priređuju u većim količinama organski kemijski laboratoriji. Kod te priredbe pokazalo se, da se obični alkohol ($C_2H_5.OH$) može vrlo zgodno pretvoriti u etilen (C_2H_4) i tako, da alkoholske pare provodimo kroz cijev, ugrijanu na neko 200^0 C, u kojoj se nalaze zrnasti komadi aluminijeva hidroksida.

Od etilena priredili su već prije mnogo godina holandeski kemičari uljenu tekućinu, koja se zbog toga naziva još i danas ulje holandeskih kemičara. To je etilenski klorid, ($CH_2Cl.CH_2Cl$). Vrelište te tekućine jeste kod $84,9^0$, a specifična joj je težina 1,28. Ta tekućina služi također u sintetskoj organskoj kemiji.

Mnogo su znatniji hidroksilni poliderivati. Njih možemo nazvati još i višeatomskim ili viševaljanim alko-

holima. Oni stoje u genetskoj vezi s polihalogenim derivatima. jer ih njima možemo prirediti.

Najprije ćemo se upoznati s dvovaljanim ili dvoatomskim alkoholima. Oni se po prvom članu njihova homolognoga niza zovu glikoli. Općenita im je formula $C_nH_{2n}(OH)_2$. Prvi član jeste etilenski glikol, i to zato, što dvije hidroksilne skupine ne mogu egzistovati na jednom ugljikovu atomu. Mi možemo doduše načiniti spojeve, koji se čine kao da su derivati dvovaljanoga alkohola, jer se na jednom ugljikovu atomu nalaze dvije hidroksilne skupine. To su acetali, kao što je na pr. ovaj:

$$CH_3 . CH\begin{matrix}O . C_2H_5\\O . C_2H_5\end{matrix}$$

No podvrgnemo li hidrolizi taj spoj, to on neće prijeći u odnosni dvovaljani alkohol, nego će od njega postati aldehid. Dakle ovako:

$$H . C\begin{matrix}O . C_2H_5\\O . C_2H_5\end{matrix} + HOH = C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 2C_2H_5 . OH$$

Iz toga izlazi, da u običnim prilikama ne mogu egzistovati dvije hidroksilne skupine na jednom ugljikovu atomu, pa zato prvi dvovaljani alkohol treba da ima u sebi najmanje dva ugljikova atoma. On se zove etilenski glikol i strukturska mu je formula ovakva:

$$\begin{matrix}CH_2 . OH\\|\\CH_2 . OH\end{matrix}$$

Etilenski glikol možemo prirediti iz etilena na ova dva načina. Ponajprije nastaće etilenski glikol iz etilena oksidacijom spomoću razrijeđene vodene otopine kalijeva permanganata ($KMnO_4$). Tu oksidaciju predočujemo ovako:

$$CH_2{=}CH_2 + HOH + O = \begin{matrix}CH_2 . OH\\|\\CH_2 . OH\end{matrix}$$

Druga metoda za priredbu etilenskog glikola iz etilena ide preko njegova halogenog derivata. To će reći, najprije treba načiniti na pr. etilenski bromid. Hoćemo li sada zamijeniti bromove atome hidroksilnom skupinom, to ćemo taj posao najbolje izvesti tako, da na etilenski bromid utječemo srebrnim acetatom i time priredimo ester etilenskoga glikola. Saponifikacijom toga estera dobićemo sam glikol. Reakcija je dakle ovakva:

$$\begin{matrix}CH_2 . Br\\|\\CH_2 . Br\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3 . COO . Ag\\CH_3 . COO . Ag\end{matrix} = 2AgBr + \begin{matrix}CH_2 . OOC . CH_3\\|\\CH_2 . OOC . CH_3\end{matrix}$$

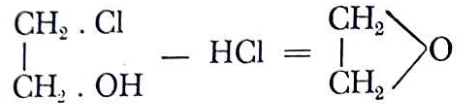
$$\begin{matrix}CH_2 . OOC . CH_3\\|\\CH_2 . OOC . CH_3\end{matrix} + 2HOH = 2CH_3 . COOH + \begin{matrix}CH_2 . OH\\|\\CH_2 . OH\end{matrix}$$

Dvovaljani alkoholi ili glikoli jesu guste tekućine slatka ukusa. Odatle im i ime (grčki γλυκύς = sladak). Te tekućine imaju znatno više vrelište i veću specifičnu težinu od jednoatomskih alkohola s istim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Tako na pr. etilni alkohol vrije već kod 78°, a specifična mu je težina kod 0° jednaka 0,806; vrelište pak glikola je kod 197,5°, a specifična težina 1,128 kod jednake temperature.

Nakon etilenskoga glikola slijedi propilenski, butilenski itd. Svi oni imaju karakteristična svojstva alkohola po svojim hidroksilnim skupinama i njihovu položaju u strukturi njihovih molekula, t. j. te se alkoholske skupine mogu zamijeniti halogenima; koliko su primarne, mogu se oksidovati u aldehidske i kiselinske skupine, a jednako tako stvaraju i dvovaljani alkoholi alkoholate, etre i estere.

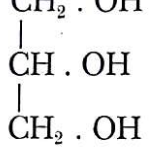
Jedno je zasebno svojstvo njihovo poradi dviju hidroksilnih skupina u jednoj molekuli, a to je, da se oni mogu intramolekulski anhidrisati. Ta anhidridacija može se provesti direktno kod onih glikola, gdje su hidroksilne skupine jedna od druge udaljene za četiri ili pet ugljikovih atoma. Kod nižih glikola, na pr. kod etilenskoga glikola, dolazimo do etilenskog oksida tako, da najprije načinimo njegov monoklorni de-

rivat, koji nazivaju glikolklorhidrin. Oduzetkom klorovodika iz tog spoja nastaje istom etilenski oksid. Dakle ovako:



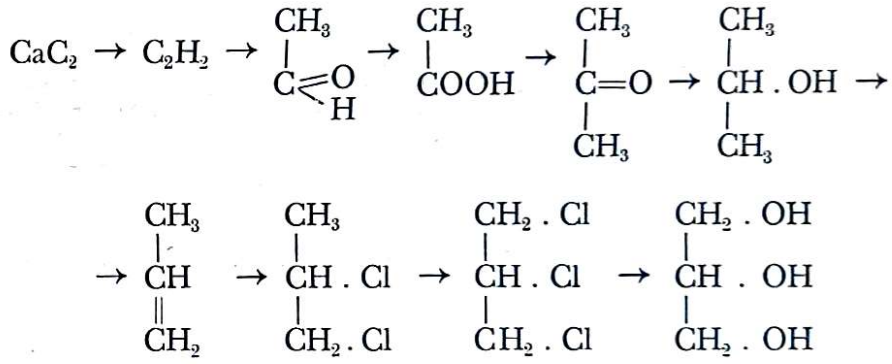
Taj oksid služi u sintetske svrhe.

Iza glikolâ slijedi dalje homologni niz trovaljanih alkohola. Prvi je i najglavniji član već češće spominjani glicerin. On ima tri hidroksilne skupine i prema tomu 3 ugljikova atoma. Zato je njegova struktura ovakva:



Da glicerin ima doista takvu strukturu možemo dokazati na pr. polakom oksidacijom spomoću dušične kiseline. Ponajprije će jedna primarna alkoholska skupina prijeći u kiselinsku skupinu. Od glicerina dobićemo također glicerinsku kiselinu. Daljnom oksidacijom prijeći će i druga primarna alkoholska skupina u karboksilnu, pa će nastati dvobazična kiselina, koju ćemo poslije upoznati pod imenom tartronske kiseline ($C_3H_4O_5$). Ta tartronska kiselina ima uz kiselinski karakter dvobazične kiseline još i svojstva jednovaljanoga alkohola. Iz svega toga izlazi, da se u glicerinu nalaze dvije primarne i jedna sekundarna alkoholska skupina, t. j. da mu pripada naprijed napisana strukturska formula.

Tu njegovu strukturnu formulu možemo provjeriti i umjetnom sintezom glicerina. Otprije već znamo, da glicerin tehnički najlakše vadimo iz masti i ulja saponifikacijom. Umjetna sinteza glicerina relativno je već dosta stara a interesantno je, da ona može započeti s anorganskim tjelesima. Tijek njezin je ovaj: Iz kalcijeva karbida i vode priredimo najprije acetilen. Kako smo već prije čuli, iz acetilena i vode u prisustvu živinih soli kao katalizatora, možemo načiniti acetaldehid. Od acetaldehida oksidacijom dobivamo octenu kiselinu. Iz kalcijeve soli octene kiseline suhom destilacijom možemo prirediti aceton. Redukcijom acetona nascentnim vodikom dobivamo izopropilni alkohol. Iz izopropilnog alkohola oduzetkom vode možemo načiniti ugljikovodik etilenskoga reda, propilen. Taj nezasićeni ugljikovodik lako će adirati dva klorova atoma. Ovako dobiveni halogeni derivat propanov možemo utjecajem labilnoga spoja od joda i klora (JCl) klorisati tako, da dobijemo propanov triklorderivat, gdje je za svaki ugljikov atom vezan po jedan klorov atom. Napokon, ti se klorovi atomi mogu na nama poznati način zamijeniti hidroksilnom skupinom, pa tako nastaje glicerin. To možemo prikazati ovim formulama:



Kako iz ovoga reda razbiramo, do glicerina dolazimo preko čitavoga niza različitih kemijskih individuuma uz znatna spoljašnja pomagala i procedure. No glicerin je prirodno tijelo, koje se stvara biokemijskim sintetskim procesima u bilju i ulazi u estere, a oni su nama poznati kao biljne masti i ulja. U životinjskom i čovječjem organizmu stvaraju se također takvi esteri od glicerina, koji je poradi toga sastojina i našega organizma i u slobodnu stanju — dakako u malenoj količini — i u obliku estera sa stearinskom, palmitinskom i oleinskom kiselinom, što ga zovemo mast. Gore prikazana umjetna sinteza glicerina od interesa je i zbog toga, što je još Berthelot od glicerina i spomenutih masnih spojeva sintetizovao mast sredinom prošloga stoljeća.

Osim od masti i ulja priređuju tehnički u novije vrijeme glicerin i od ugljikovih hidrata. Za vrijeme rata

porasla je potrošnja glicerina za eksplozivna sredstva znatno, a u Njemačkoj spala je količina masti i ulja na minimum. Da se taj minimum prirodnih masti i ulja spase za hranu pučanstva, privedena je tada u Njemačkoj u život priprema glicerina iz ugljikovih hidrata, dotično iz glukoze ($C_6H_{12}O_6$). Taj proces teče tako, da se vodena otopina glukoze prepusti vrenju spomoću kvaščevih gljivica, ali u prisustvu natrijeva sulfita ($NaHSO_3$). Taj natrijev sulfit ne zaustavlja vrenje, nego samo mijenja produkte, koji vrenjem sladora nastaju; u tim se prilikama iz glukoze stvara acetaldehid i g l i c e r i n. O toj pojavi govorićemo još posebno u biokemiji.

Glicerin je gusta tekućina slatka ukusa. Odatle mu i ime. Lako se u vodi otapa, ali se ne otapa u etru. Vrije tek kod 290°, o čem treba voditi računa kod odjeljivanja glicerina od vode i ostalih primjesa kod fabrikacije glicerina saponifikacijom masti. Destilacija se vrši u zgodnim vakuum-aparatima. Specifična mu je težina 1,265.

Kemijska priroda glicerina vezana je za njegove tri alkoholske skupine. Poradi toga možemo izazvati glicerinom sve karakteristične kemijske promjene za alkohole. Povrh toga može se glicerin intramolekulski anhidrisati, kako smo to već čuli i napisali kod pripreme akroleina od glicerina, utjecajem kalijeva kisela sulfata ($KHSO_4$). No najznatniji su svakako glicerinovi esteri, i to od anorganskih, ester s dušičnom kiselinom, što ga pogrešno zovemo nitroglicerin, i esteri s organskim višim kiselinama, što su nam poznati kao masti i ulja.

N i t r o g l i c e r i n priredićemo tako, da pomiješamo u jednoj tikvici jednake količine koncentrovane dimljive dušične kiseline i koncentrovane sumporne kiseline. Smjesu tih kiselina ohlađujemo hladnom vodom ili ledom. U tu smjesu kapamo kap po kap glicerin i miješamo. Kod toga će se združiti glicerin s tri molekule dušične kiseline prema ovoj jednadžbi:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} + \begin{array}{l} HO{-}N\lessgtr^{O}_{O} \\ HO{-}N\lessgtr^{O}_{O} \\ HO{-}N\lessgtr^{O}_{O} \end{array} = 3HOH + \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot NO_2 \\ | \\ CH \cdot O \cdot NO_2 \\ | \\ C_2H \cdot O \cdot NO_2 \end{array}$$

Kako vidimo dušična kiselina daje svoj kiselinski vodik iz svoje hidroksilne skupine, a glicerin svoje hidroksilne skupine. Tako nastaje ester i voda. Koncentrovana sumporna kiselina ima dakle zadatak, da veže tako oslobođenu vodu i potpomaže što potpunije stvaranje estera, što ga zovemo nitroglicerinom. Kad je reakcija dovršena, saspemo sadržaj tikvice u hladnu vodu, pa će na dno sjesti bezbojna uljena tekućina, a to je nitroglicerin. On se dakle ne topi u vodi. Ostale primjese razići će se po vodi, pa možemo nakon višekratnoga ispiranja hladnom vodom napokon u lijevku za odjeljivanje odijeliti nitroglicerin od vode. Stavimo li nešto tako dobivenoga nitroglicerina u staklenu čašicu, pa je onda ozdo počnemo zagrijavati, to će se naskoro uz žestoku eksploziju nitroglicerin raspasti u elementarni dušik, vodenu paru i ugljični dioksid. Raspašće se zato, jer je veza dušika slaba; nitroskupina (NO_2) nije vezana po dušiku za ugljik, nego po kisiku!

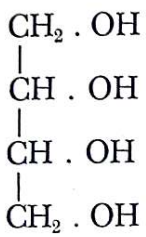
Brizancija nitroglicerina vrlo je velika, pa će se poradi toga staklena čašica rasprsnuti; pritisak će najžešće udariti o dno čašice. Poradi velike brizancije ne može se nitroglicerin niti takav, niti kao d i n a m i t upotrebljavati kao eksploziv za izvjesno oružje, nego se najvećim dijelom upotrebljava kao d i n a m i t z a r a z a r a n j e p e ć i n a i drugih predmeta. Nitroglicerin priredio je Šveđanin Alfred N o b e l, pa ga zato nazivaju još i N o b e l o v i m u l j e m. Sam čisti nitroglicerin nije podesan za transport. Zato njime nakvase nama već poznatu poroznu kremenu zemlju (SiO_2), koja je nastala od uginulih alga kremenjašica, pa se onda dobije masa, od koje se formiraju dinamitne patrone.

Osim ovoga tehnički znatnoga anorganskog glicerinovog estera, mi smo već govorili o mastima i uljima, kao biokemijski znatnim organskim esterima. O tim esterima biće još posebno opsežno govora u biokemiji.

Nakon glicerina slijedili bi daljni trovaljani alkoholi, sa sve većim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Oni su relativno slabo proučeni, a nijesu ni od kakve osobite teorijske ili praktične vrijednosti!

Zato prelazimo na daljne viševaljane ili višeatomske alkohole. Č e t v o r o v a l j a n i a l k o h o l i zovu se po prvom članu

eritriti. Sam eritrit je kruto tijelo, sa četiri ugljikova atoma u molekuli, i prema tomu sa četiri hidroksilne skupine. Zato mu je formula ovakva:

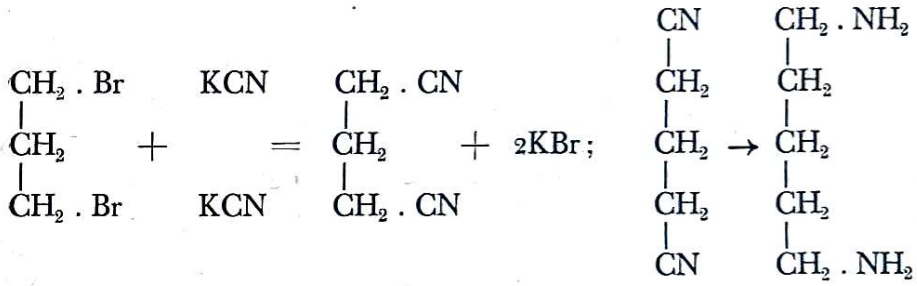


Poslije eritrita slijede petoro- i šestorovaljani alkoholi, dakle s pet dotično sa šest ugljikovih atoma u molekuli. Oni imaju izvjesno biokemijsko značenje, jer je s njima u vezi znatna grupa biokemijskih spojeva, što je nazivamo sladori, dotično ugljikovi hidrati. Od petorovaljanih alkohola najznatniji su arabit i ksilit. Oni su također kruta tjelesa. Od šestorovaljanih pak alkohola najznatniji je manit. On se pače javlja kao prirodni produkat u slatku soku, što curi iz bušotina u stablu izvjesnih vrsta jasena (Manna).

Kako su navedeni viševaljani alkoholi u uskoj vezi s ugljikovim hidratima, to će o njima biti govora još i u biokemiji, i to u onom poglavlju, u kojem će svestrano biti prikazan kemizam ugljikovih hidrata. Zato o ugljikovim hidratima i sladorima neće biti govora ovdje u našoj organskoj kemiji.

2. POLIAMINODERIVATI I NEKI SPOJEVI, KOJI SE NA NJIH NADOVEZUJU. Mi smo već upoznali primarne amine, u kojima se nalazi jedna jednovaljana aminoskupina (NN_2), No mi možemo sebi zamisliti, da jednako onako, kao što možemo unijeti u nezasićene masne ugljikovodike više halogenih atoma, a njih zamijeniti hidroksilnim skupinama, da se to jamačno može izvesti i s aminoskupinama. Tako ćemo dobiti poliaminoderivate. Od njih su najznatniji diamini. Takav diamin možemo na pr. prirediti od halogenoga derivata, koji ima ime trimetilenbromid i ima ovu strukturu:

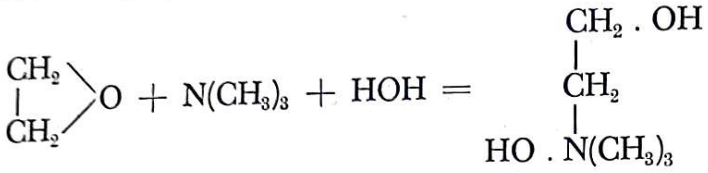
Utječemo li na taj spoj kalijevim cijanidom, to ćemo ga lako pretvoriti u trimetilencijanid. Iz toga pak polinitrilskoga derivata možemo redukcijom doći do poliaminskoga derivata. Tu redukciju možemo izvršiti elementarnim natrijem u vrelu alkoholu. Prijelaz biće prema ovim strukturskim formulama:



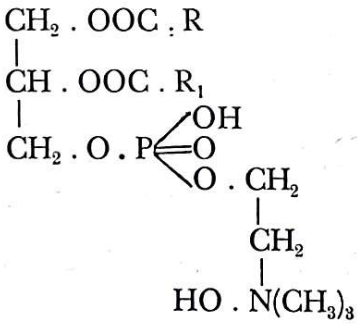
Kako vidimo, u tom diaminu ima pet metilenskih skupina (CH_2), pa ga poradi toga nazivamo pentametilendiamin. Taj spoj je od značenja poradi toga, što nastaje i prirodnim procesima. U prvom redu gnjiljenjem životinjskih i ljudskih kadavera. Zato ga nazivaju još i kadaverin. Među onakvim dušikovim spojevima, koji nastaju kod gnjiljenja i truhljenja proteinskoga materijala živih bića nalazi se još i jedno drugo tijelo, sasvim analognoga sastava, a ima ime putrescin (putresco = gnjiti). Oba se ta spoja vrstaju u skupinu otrovnih tvari, koje nastaju raspadanjem lešina i koje nazivaju ptomaini. Putrescin je tetrametilendiamin.

Na te dušikove spojeve bazičnoga karaktera možemo nadovezati još neke organske baze, koje su u vezi s nezasićenim ugljikovodicima, a od velikoga su biokemijskog značenja. Tako smo čuli, da se od etilena zaobilaznim putem može prirediti etilenov oksid, za koji smo istakli da služi u sintetske svrhe. Jedna takva sinteza, kod koje taj spoj učestvuje, jeste sinteza holina ($C_5H_{15}O_2N$), jedne baze, koja je raširena u organizmima. Ta sin-

teza vrši se tako, da na etilenov oksid utječemo trimetilaminom i vodom. Reakcija je ova:



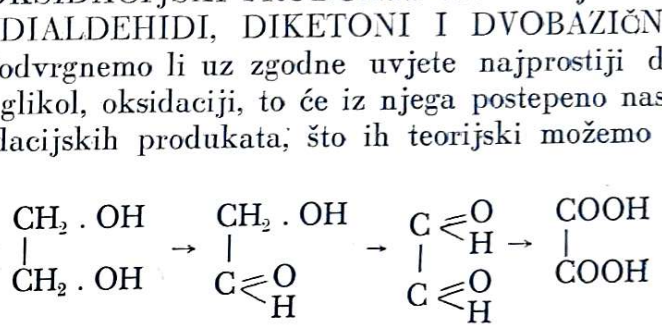
S h o l i n o m također sastaćemo se u biokemiji, jer je on komponenta vrlo znatnih fosfornih organskih spojeva, kojima je ime l e c i t i n i, a nalaze se između ostaloga u relativno velikoj količini u materiji naših živaca. Dakako, da ćemo lecitin i njemu srodne fosforne spojeve, t. zv. f o s f a t i d e svestrano proučavati u biokemiji. Ovdje ćemo samo spomenuti, da lecitin nije jedino u vezi s malo prije spomenutom bazom holinom, nego i s malo prije upoznatim trovaljanim alkoholom glicerinom, kao i sa zasićenim i nezasićenim višim masnim kiselinama. Prema tomu njegova je struktura dosta komplikovana, no komponente te strukture nama su poznate. U toj strukturi je fosforna kiselina vezana u obliku estera namjesto jedne primarne alkoholske skupine za glicerin. Zatim su dalje za glicerin esterski vezani preostaci dviju viših masnih kiselina — obično jedne zasićene, a jedne nezasićene — i napokon, za fosfornu kiselinu, namjesto jednoga vodika, vezan je još preostatak holina. Prema tomu bi struktura toga znatnog spoja bila otprilike ovakva:



U toj nam strukturi slova R i R_1 označuju alkilske radikale u zasićenoj, dotično u nezasićenoj masnoj kiselini. Lecitin topljiv

je u nekim otapalima, poglavito u alkoholu, u kojem se otapaju i masti. Poradi toga biokemija vrsta lecitin u posebnu grupu spojeva, po spoljašnjim svojim svojstvima nalik na masti, pa ih zato naziva l i p o i d i m a i l i l i p i d i m a.

3. OKSIDACIJSKI PRODUKTI VIŠEVALJANIH ALKOHOLA: DIALDEHIDI, DIKETONI I DVOBAZIČNE KISELINE. Podvrgnemo li uz zgodne uvjete najprostiji dvovaljani alkohol, glikol, oksidaciji, to će iz njega postepeno nastati čitav niz oksidacijskih produkata, što ih teorijski možemo prikazati ovako:



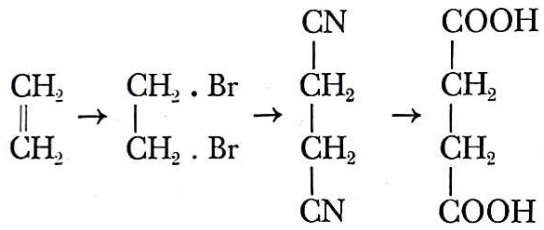
Zasad nas u prvom redu interesuju tako nastali produkti, gdje se oksidacijom dobiju dvije j e d n a k e skupine. To je najprije d i a l d e h i d ($C\lessgtr^{O}_{H}.C\lessgtr^{O}_{H}$), koji ima ime g l i o k s a l. Njega možemo najlakše prirediti tako, da u jedan visoki cilindar nalijemo polako, da isprva dobijemo tri sloja, najprije koncentrovanu dušičnu kiselinu, zatim destilovanu vodu, a na nju oprezno dvovaljani alkohol glikol. Ostavimo li to na mirnomu mjestu, to će se difuzijom u destilovanoj vodi sastati dušična kiselina i glikol i reagovati postepeno tako, da se u toj vodenoj tekućini stvori glioksal. Odstranjenjem vode dobije se bezbojna, amorfna masa, topljiva u vodi, koja nam predstavlja jamačno polimer gore navedene glioksalove formule: no u vodenoj otopini reaguje to tijelo prema prostim svojim molekulama. Služi u sintetske svrhe. Tako smo upoznali najprostiji dialdehid!

Mi sebi možemo zamisliti, da se mogu prirediti i viši članovi u tom homolognom nizu. Ti aldehidi odlikuju se karakterističnim svojstvima aldehida uopće.

Kad smo već spomenuli dialdehide možemo spomenuti i to, da sintetskoj organskoj kemiji polazi za rukom prirediti i d i k e t o n e. Takav je na pr. diketon acetilaceton, koji ima ovaj sastav: $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. Njega možemo prirediti kondenzacijom metilnoga estera octene kiseline i acetona. To je bez-

bojna tekućina, ugodna mirisa, koja vrije kod 137° i ima specifičnu težinu 0,709.

Mnogo znatnije od dialdehida i diketona jesu **dvobazične zasićene masne kiseline**. Prema naprijed navedenomu jesu one posljednji oksidacijski produkat dvovaljanih alkohola. Prva i najprostija od njih jeste oksalna kiselina. Općenita formula masnih dvobazičnih kiselina ili kiselina reda oksalne kiseline jeste $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Osim na naprijed navedeni način mogu se dvobazične kiseline prirediti još i preko zgodnih dicijanida. Tako na pr. možemo postepeno izvesti ove promjene:



Tako dobijemo dvobazičnu kiselinu sa četiri ugljikova atoma u molekuli. Dvobazične kiseline su kruta tjelesa. Najobičnije od njih idu ovim redom i pokazuju navedena tališta:

Ime	formula	talište
Oksalna kiselina	$CO_2H . CO_2H$	189,5°
Malonska	$CO_2H . CH_2 . CO_2H$	133°
Jantarna	$CO_2H . (CH_2)_2 . CO_2H$	183°
Glutarna	$CO_2H . (CH_2)_3 . CO_2H$	97,5°
Adipinska	$CO_2H . (CH_2)_4 . CO_2H$	153°
Pimelinska kiselina	$CO_2H . (CH_2)_5 . CO_2H$	105,5°

Te kiseline pokazuju interesantno svojstvo, da tališta — a i neka druga svojstva — na pr. topljivost u vodi, ne teku paralelno s porastom ugljikovih atoma. Tako je na pr. topljivost tih kiselina u vodi s neparnim brojem ugljikovih atoma mnogo veća, negoli s parnim. U 100 dijelova vode otapa se kod 20° C od oksalne kiseline 8,6 dijelova, a od malonske 73,5; dok kod jantarne spadne na 5,8 dijelova. Što se tiče jakosti tih kiselina, to je

oksalna kiselina mnogo jača od svih ostalih. Njezina konstanta disocijacije jeste otprilike 10,0; a kod malonske kiseline iznosi ona samo 0,163.

Oksalna kiselina raširena je i u prirodi i to u bilju, bilo kao kalijev kiseli oksalat, bilo kao kristali kalcijeva oksalata. Kalcijev oksalat nađen je katkada u mokraćnim kamencima kod čovjeka. Kalijev kiseli oksalat topi se u vodi i daje poznati kiseli ukus bilju, što ga nazivamo kiselice (Oxalis-vrste). Oksalnu kiselinu možemo prirediti osim spomenutim općenitim metodama, još na pr. i tako, da utječemo ugljičnim dioksidom na elementarni kalij ili natrij kod temperature od neko 360°. Reakcija je ova:

$$2K + 2CO_2 = \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

Tako doduše nastaje kalijeva sol oksalne kiseline, no iz te soli možemo osloboditi oksalnu kiselinu mineralnim kiselinama, na pr. sumpornom kiselinom.

Oksalna kiselina upotrebljava se i u tehnici, pa je zato naveliko priređuju tehničkom metodom. Ta metoda pripada u skupinu metoda kemijske drvne industrije. Zagrijavamo li drvnu piljovinu bez pristupa uzduha s kalijevom ili natrijevom lužinom, to će se organske sastojine drva raspasti tako, da će doći do stvaranja natrijeve dotično kalijeve soli mravinje kiseline. No ta sol zagrijavana, brzo se raspada tako, da iz nje izlazi elementarni vodik, a rastaljena masa prijeđe u kalijev, dotično natrijev oksalat. Dakle prema jednadžbi:

$$\begin{matrix} H . COONa \\ H . COONa \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

Karakteristična svojstva oksalne kiseline dalje jesu, da je ona dvobazična kiselina i prema tomu da stvara neutralne i kisele soli. S takvim solima sastajemo se i u analitskoj kemiji. Čista oksalna kiselina kristalizuje dobro s dvije molekule vode. Jer je jaka kiselina, a može se kristalizacijom, dotično prekri-

stalizacijom prirediti u posve čistu stanju, služi kao izlazna kiselina za priređivanje normalnih otopina. Žarenjem gubi ona kristalnu vodu, ali se naglo užarena raspada i dalje u vodu, ugljični dioksid i monoksid. To raspadanje pospješuje se zagrijavanjem s koncentrovanom sumpornom kiselinom. Tu reakciju izvodimo i u analitskoj kemiji. Dalje se oksalna kiselina može u vodenoj otopini razoriti u ugljični dioksid i vodu spomoću oksidacijskih sredstava, na pr. kalijevim permanganatom. Ta reakcija služi kao osnova za određivanje količine oksalne kiseline volumetrijskim putem spomoću otopine kalijeva permanganata, poznatoga titra, i teče ovako:

$$5\ C_2H_2O_4 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

U biti svojoj ta je reakcija oksidacija oksalne kiseline, koja se vrši tako, da na svaku molekulu oksalne kiseline dolazi jedan atom kisika prema jednadžbi:

$$C_2H_2O_4 + O = 2\ CO_2 + H_2O$$

Iz toga slijedi, da dvije molekule kalijeva permanganata daju 5 atoma nascentnoga kisika, koji stupa u akciju u naprijed navedenoj reakciji. Kod izvođenja titracije potrebno je dodati sumporne kiseline, da se za nju vežu kalij i mangan iz permanganata, a ujedno treba otopinu prije titracije zagrijati. Isprva treba nešto vremena, dok se odboji kap kalijeva permanganata; no čim nastane nešto manganova sulfata ($MnSO_4$), utječe on kao katalizator na tu reakciju i ona teče brzo do kraja. Ovakvom titracijom možemo odrediti, na pr. količinu kalcija u nekoj tekućini. Najprije dakako valja ga oboriti u obliku kalcijeva netopljiva oksalata, zatim ga kvantitativno sabrati, a onda iz te količine osloboditi oksalnu kiselinu (na pr. jakom mineralnom kiselinom!) i saznati njezinu koncentraciju titracijom kalijevim permanganatom.

Od oksalne kiseline možemo načiniti i druge derivate. Tako na pr. ester s metilnim alkoholom, koji će imati ovaj sastav:

$$\begin{array}{l} COO\ .\ CH_3 \\ | \\ COO\ .\ CH_3 \end{array}$$

Taj ester je kruto tijelo i kao takvo može nam na pr. poslužiti za pripremu potpuno čistoga metilnog alkohola.

Dalje možemo u oksalnoj kiselini supstituisati u obje kiselinske skupine hidroksilne skupine s klorom. Dobićemo spoj, koji nazivamo oksalilklorid, dimljivu tekućinu, koja ima vrelište već kod 64°, a skrućuje se kod —12°. Sastav joj je ovaj:

$$\begin{array}{l} CO\ .\ Cl \\ | \\ CO\ .\ Cl \end{array}$$

Ta tekućina služi nam u sintetske svrhe, pa je na pr. u našem zavodu oksalilkloridom sintetizovao zavodski asistent Mikšić neke nove komplikovane organske spojeve.

Iz oksalilklorida možemo doći do diamida oksalne kiseline ovako:

$$\begin{array}{l} CO\ .\ Cl \\ | \\ CO\ .\ Cl \end{array} + \begin{array}{l} NH_3 \\ NH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO\ .\ NH_2 \\ | \\ CO\ .\ NH_2 \end{array} + 2HCl$$

Taj diamid nazivaju oksamid, a najlakše ga priređuju dodatkom amonijaka vodenoj otopini dietilnoga estera oksalne kiseline. On se obara kao u vodi teško topljivo tijelo.

Napokon ćemo još spomenuti, da je amonijev oksalat, kojim se služimo i u analitskoj kemiji, još interesantan i s te strane, što možemo od njega i iz otopine sublimata načiniti t. zv. Ederovu otopinu. Ta je otopina stabilna u tami, no čim je iznesemo na svijetlo, ona se raspada u ugljični dioksid, salmijak i na kalomel (Hg_2Cl_2), koji se kao netopljivo tijelo obara iz te otopine. Takvo raspadanje može se vanredno pospješiti dodatkom takvih tjelesa u minimalnoj količini, koja fluoreskuju, na pr. dodatkom malene količine eozina.

Nakon oksalne kiseline slijedi malonska kiselina. Pogledamo li malo pobliže njenu strukturu, to u njoj dolaze

dvije karboksilne skupine vezane za jedan ugljikov atom. To proizlazi i iz sinteze te kiseline, koju možemo sprovesti počevši od monokloroctene kiseline. Ta sinteza teče ovako:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Poradi toga, što su dvije karboksilne skupine vezane za jedan ugljikov atom, to malonska kiselina već slabo ugrijana gubi ugljični dioksid, pače i zagrijavanjem njezine vodene otopine izlazi iz nje ugljična kiselina i ona prelazi natrag u octenu kiselinu ($CH_3 . COOH$).

Za sintetske svrhe priređuju ester malonske kiseline, koji se odlikuje još i tim svojstvom, da se vodikovi atomi na srednjem njegovu ugljikovom atomu mogu zamijeniti natrijem. Sam ester je tekućina, koja vrije kod 198°, a specifična mu je težina 1,061. Zamijenimo li na pr. u natrijevu derivatu dietilnoga estera malonske kiseline natrij etilnim radikalima, to ćemo dobiti ester s većim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Ta zamjena teče spomoću etilnoga jodida ovako:

$$\begin{array}{l} COO . C_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array} + 2C_2H_5 . J = \begin{array}{l} COO . C_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array} + 2\,NaJ$$

Saponifikacijom takva estera dobivamo dvobaziČnu kiselinu, sa 7 ugljikovih atoma u molekuli.

Spomenućemo, da nam taj ester može poslužiti i za pripremu naredne dvobazične kiseline, koja se zove jantarna kiselina. U tu svrhu stavimo u reakciju mononatrijev derivat dietilnoga estera malonske kiseline s monokloroctenom kiselinom; dobićemo trobazičnu organsku kiselinu, koju možemo nazvati etantrikarbonska kiselina. Gubitkom ugljičnoga dioksida zagri-

javanjem iznad njezina tališta, prelazi ona u jantarnu kiselinu. Sve to možemo prikazati ovim jednadžbama:

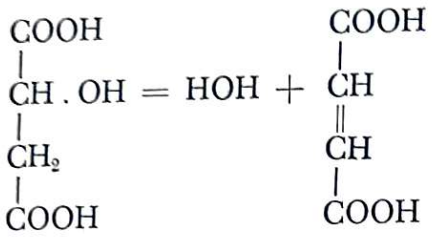
$$\begin{array}{l} COO . C_2H_5 \\ | \\ CH . Na \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ COOH \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} COO . C_2H_5 \\ | \\ CH . CH_2 . COOH \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \overline{|COO|}H \\ | \\ CH . CH_2 . COOH \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Sama jantarna kiselina nalazi se i u prirodi kao biljna kiselina u obliku svojih soli. Ime joj potječe odatle, što se nalazi u poznatoj fosilnoj smoli, zvanoj jantar (Succinum). Zato se soli jantarne kiseline nazivaju sukcinati. Interesantno je, da se kalcijev sukcinat u vodi topi, a kalcijev oksalat — kako nam je već poznato — ne topi se u vodi. Nasuprot se sama oksalna kiselina lakše otapa u vodi, negoli jantarna.

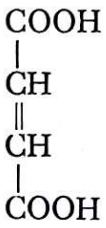
Nakon jantarne kiseline slijede daljne dvobazične zasićene masne kiseline, kako smo ih naprijed u tabeli naveli. Mi se kod njih nećemo pobliže zadržavati.

Na dvobazične zasićene masne kiseline možemo nadovezati dvije dvobazične nezasićene kiseline, koje imaju zajedničku empirijsku formulu $C_4H_4O_4$. Budući da su to dvobazične kiseline, to one imaju dvije karboksilne skupine; no povrh toga mi možemo u njima nama poznatim reakcijama na dvostruki vez dokazati, da se u njima nalazi jedan dvostruki vez. Odredimo li njihove konstante, to jedna od njih sublimuje kod 200° i teško se u vodi topi, a druga se tali kod 130°, i lako se u vodi topi. Obje mogu nastati iz jabučne kiseline, o kojoj će naskoro pobliže biti govora. Jabučna kiselina ima ovakvu strukturu:

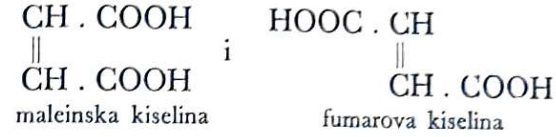


Zagrijavamo li jabučnu kiselinu dulje vremena na 140—150°, to će gubitkom vode iz nje nastati nezasićena dvobazična kiselina, koja sublimuje kod 200°. Tu nazivaju fumarova kiselina i nju možemo naći kao prirodni produkat u nekom bilju. Nasuprot, zagrijemo li brzo i energično na još višu temperaturu navedenu jabučnu kiselinu, to će nastati anhidrid dvobazične kiseline, koji primitkom vode prelazi u onu kiselinu, koja se u vodi lako topi i koja se tali kod 130°. Tu kiselinu nazivamo maleinska kiselina; nje nema gotove u prirodi.

Pokušamo li prema naprijed navedenoj strukturi jabučne kiseline napisati strukturnu formulu za dvobazičnu nezasićenu kiselinu empirijske formule $C_4H_4O_4$, to nam prema svemu izlazi kao najpodesnija već navedena struktura:

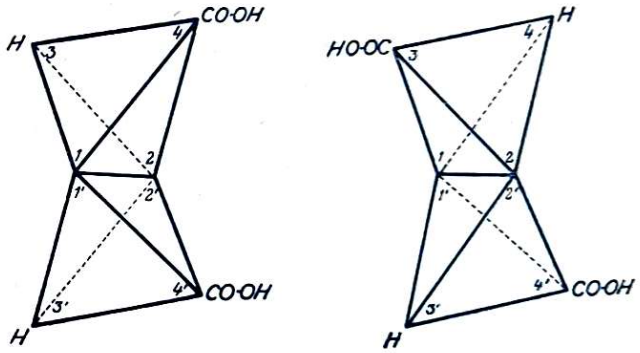


Nastaje pitanje, kako ćemo objasniti da mogu opstojati dvije izomerije kod te kiseline? Kako vidimo, obična strukturska izomerija, ne može nipošto zadovoljiti. Ne preostaje nam zato drugo, nego da tim dvjema izomerijama smjestimo njihove sastavne skupine različito u prostoru. Uzmemo li kao osnovu van't Hoffovu predodžbu o asimetrijskom ugljikovu atomu i njegovu smještaju u regularnom tetraedru, to možemo napisati prema tome za jednu od tih kiselina i za drugu ovakav razmještaj skupina:



maleinska kiselina — fumarova kiselina

Prvi razmještaj možemo nazvati cis-modifikacijom, a drugi trans-modifikacijom. Taj razmještaj u prostoru možemo prikazati i modelima, kod kojih onda treba razbirati i karakterističan znak tih nezasićenih dvobazičnih kiselina, a to je dvostruki vez!



Slika 19. Modeli stereoizomerije maleinske i fumarove kiseline.

Još ćemo spomenuti, da različitim pomagalima polazi za rukom jednu od tih kiselina pretvoriti u drugu. Tako na pr., stoji li maleinska kiselina u doticaju s halogenim koncentrovanim kiselinama kod obične temperature, to će prijeći u fumarovu kiselinu. Maleinska kiselina je zato nestabilna, a fumarova je stabilna modifikacija! Utjecajem ultravioletnoga svijetla polazi također za rukom pretvoriti fumarovu kiselinu u maleinsku i obrnuto. Još ćemo istaći, da su navedene nezasićene kiseline jače od zasićenih dvobazičnih kiselina s jednako velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli.

POLIDERIVATI MASNIH UGLJIKOVODIKA S RAZLIČNIM SKUPINAMA.

1. HALOGENIZOVANI ALDEHIDI I KISELINE. Već smo kod pripreme kloroforma upoznali jedno tijelo, koje se može smatrati halogenizovanim aldehidom. To je trikloracetaldehid ili kloral $\left(CCl_3 . C\leqslant^{O}_{H}\right)$. Tekućina, koja s jednom molekulom vode lijepo kristalizuje i onda se zove kloralhidrat. Najlakše priređujemo takav halogenizovani aldehid uvođenjem potpuno suha klora u apsolutni alkohol. Reakcija je isprva burna tako, da treba posudu hladiti; poslije teče umjereno, a na svršetku treba povišenje temperature da je privedemo kraju.

Kod pripreme kloroforma rekli smo, da u ondje navedenim prilikama klor u prisustvu vode i kod povišene temperature utječe najprije oksidacijski, t. j. pretvara etilni alkohol u acetaldehid, a onda supstitucijski tako, da nastane trikloracetaldehid, gore navedena sastava. U sada navedenim prilikama ne razvija se ta reakcija tako, jer nije prisutna voda. Drži se zato, da najprije dode do stvaranja aldehida zaobilaznim putem, a iz toga aldehida nastaju najprije acetal, a onda halogenizovani acetali. Na svršetku ostaje smjesa, koja nije čisti kloralhidrat, nego se u njoj nalazi i trikloracetal i kloralalkoholat. Dodatkom koncentrovane sumporne kiseline odijeli se kloral kao bezbojna uljena tekućina. Vrelište joj je kod 97°, a specifična težina 1,512. Kako smo rekli, s vodom prelazi u kristalizovanu masu, koja se tali kod 57° C. To je kloralhidrat, koji služi mnogo kao hipnotsko sredstvo. Drži se, da u tom kloralhidratu zbog adicije vode u aldehidskoj skupini imamo jedno od rijetkih tjelesa u organskoj kemiji, gdje se na jednome ugljikovu atomu nalaze dvije hidroksilne skupine. Prema tome je struktura kloralhidrata ovakva:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C\leqslant^{O}_{H} \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C\lessdot^{OH}_{OH}{}_{H} \end{matrix}$$

Drukčije pokazuje taj spoj sva karakteristična svojstva pravih aldehida. No osobito se od njih razlikuje, što ga lužine — kako to već otprije znamo — vrlo lako cijepaju u kloroform i u sol mravinje kiseline. Budući da i naša krv pokazuje slabu bazičnu reakciju, to je to dalo poticaja, da se kloralhidrat počeo upotrebljavati kao hipnotik uz supoziciju, da će se u našem organizmu tako raspasti, da će moći iz njega oslobođeni kloroform utjecati hipnotski. No kako su dalja istraživanja pokazala, kloralhidrat se u organizmu tako ne raspada, pa se poradi toga njegov fiziološki utjecaj osniva na drugim njegovim karakterističnim svojstvima.

Oksidacijom trikloracetaldehida doći ćemo do trikloroctene kiseline ($CCl_3 . COOH$). Razbiramo, da je i to jedan poliderivat, koji možemo ubrojiti među halogenizovane kiseline. Osim ove poznate su mono- i dikloroctena kiselina. Dalje poznate su i takve kiseline, koje imaju u sebi broma, dotično joda. Brom i klor utječu i direktno na zasićene masne kiseline tako, da dobijemo halogenizovane kiseline. Ta reakcija ne teče lako, pa zato priređujemo halogenizovane kiseline još i na druge načine. Tako na pr., da dotičnoj kiselini, koju hoćemo bromisati, dodamo elementarnoga fosfora i broma. Nastali fosforni bromid (PBr_3) načiniće najprije — ako smo na pr. uzeli octenu kiselinu — acetilbromid ($CH_3 . COBr$). Daljna količina broma utječe tako, da taj acetilbromid prijeđe u monobromoctenu kiselinu ($CH_2Br . COOH$). Još ćemo spomenuti, da jod unosimo tako, da na klorisane kiseline utječemo kalijevim jodidom uz zagrijavanje.

Najznatnije su kloroctene kiseline. Poredimo li njihova svojstva sa svojstvima octene kiseline, to ćemo razbrati, da su halogenizovane kiseline jače kiseline od zasićenih masnih jednobazičnih kiselina s jednakim brojem ugljikovih atoma u molekuli. To vidimo iz navedene tabele, gdje nam K označuje konstantu disocijacije navedenih kiselina:

Ime	formula	K
Octena kiselina	$CH_3 . CO_2H$	0,0018
Monokloroctena	$CH_2Cl . CO_2H$	0,155
Monobromoctena	$CH_2Br . CO_2H$	0,138
Monojodoctena	$CH_2J . CO_2H$	0,075
Dikloroctena	$CHCl_2 . CO_2H$	5,14
Trikloroctena kiselina	$CCl_3 . CO_2H$	121

Monokloroctena kiselina je bezbojna kristalinska masa, koja se tali kod 63°. Ona je potrebna za sintezu umjetnoga indiga naveliko! Dikloroctena kiselina je kod obične temperature tekućina i vrije kod 191°. Trikloroctena kiselina je opet kruto tijelo s talištem kod 57° i vrelištem kod 195°. Njezina konstanta disocijacije je vanredno visoka tako, da ona pripada među vrlo jake kiseline. No ona nije stalna, pa se kuhanjem u vodenoj otopini raspada u ugljični dioksid i kloroform.

2. OKSIKISELINE ILI ALKOHOLOKISELINE. Od spojeva, koji imaju u sebi različite skupine osobito su znatne o k s i k i s e l i n e. One mogu da budu jednobazične, ali i višebazične; a imaju uz karboksilnu skupinu jednu ili više hidroksilnih skupina u molekuli, Najprostija oksi- ili alkoholokiselina ima u sebi jednu karboksilnu i jednu hidroksilnu skupinu.

Spomenućemo nekoliko općenitih metoda za pripremu jednobazičnih oksikiselina. Tako na pr. možemo iz monokloroctene kiseline, koju smo malo prije upoznali, načiniti o k s i o c t e n u k i s e l i n u i l i g l i k o l o v u k i s e l i n u tako, da zamijenimo njezin klor hidroksilnom skupinom. Nama je već otprije poznato, da se ta zamjena može postići vlažnim srebrnim oksidom, koji reaguje ovako:

$$\begin{matrix} CH_2 . Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + AgOH = AgCl + \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Ta se kiselina zove g l i k o l o v a još i zato, što do nje možemo doći iz glikola tako, da jednu od njegovih primarnih alkoholskih skupina oksidujemo u karboksilnu skupinu.

Dalje možemo prirediti oksikiseline adicijom cijanovodika u aldehide i ketone i nakon toga osapunjenjem nastaloga oksinitrila s vodom. Oksinitrile nazivamo još i c i j a n h i d r i n i m a. Cijanhidrinska reakcija razvija se ovako:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \lessdot {O \atop H} \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \lessdot {OH \atop CN \atop H} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \lessdot {OH \atop CN \atop H} \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH . OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

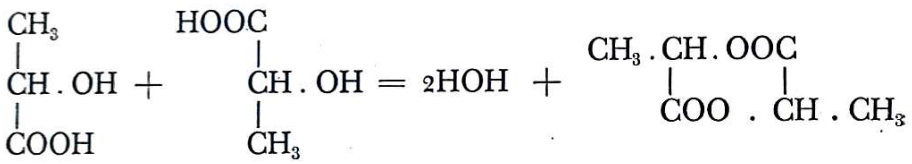
Svojstva tako dobivenih oksikiselina zavisna su od dvije karakteristične skupine, koje se u njima nalaze. One su toliko b a z i č n e, koliko imaju karboksilnih skupina, a toliko v a l j a n e, koliko imaju svih hidroksilnih skupina! Oksikiseline se mogu dalje oksidovati u onom slučaju, kad imaju u sebi p r i m a r n u a l k o h o l s k u s k u p i n u na nama već poznate dvobazične kiseline. Dalje, od oksikiselina možemo prirediti također i soli. Što se tiče jakosti oksikiselinâ, to nam naredna tabela pokazuje, kako se najobičnije oksikiseline vladaju spram jednobazičnih zasićenih masnih kiselina jednako velikoga broja ugljikovih atoma u molekuli:

Ime	formula	K
Octena kiselina	$CH_3 . CO_2H$	0,0018
Glikolova kis. (oksioctena kis.)	$CH_2OH . CO_2H$	0,0152
Propionska kiselina	$CH_3 . CH_2 . CO_2H$	0,00134
Mliječna kis. (α-oksipropionska kis.)	$CH_3 . CHOH . CO_2H$	0,0138
Mliječna kis. (β-oksipropionska kis.)	$CH_2OH . CH_2 . CO_2H$	0,00311

Kako iz ove tabele razbiramo, oksikiseline imaju znatno veću konstantu disocijacije od jednobazičnih kiselina, s jednako

velikim brojem ugljikovih atoma. Iz toga izlazi, da hidroksilna skupina pojačava njihov kiselinski karakter. Ujedno su nam ovdje navedene najobičnije oksikiseline.

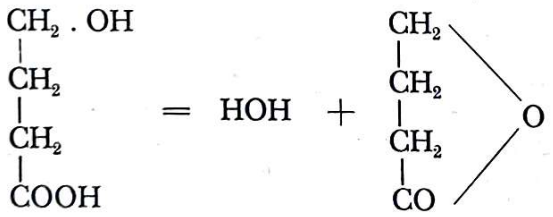
Budući da oksikiseline imaju u sebi najmanje dvije hidroksilne skupine, to one vrlo lako reaguju tako, da otpuštaju vodu i prelaze u novo sastavljeni spoj. Tako na pr. mliječna kiselina reaguje s još jednom molekulom mliječne kiseline tako, da kod povišene temperature izađu iz njih dvije molekule vode prema jednadžbi:



Tako nastali spoj zove se laktid i pokazuje svojstva estera. Zagrijavamo li ga s vodom ili s razrijeđenom kiselinom, to će se on raspasti u mliječnu kiselinu.

Dalje oksikiseline mogu odcijepiti iz svojih molekula vodu, da prijeđu u nezasićene jednobazične kiseline.

Najznatnije odcjepljenje vode kod oksikiselina je ono, gdje dolazi do intramolekulske anhidridacije. To odcjepljenje nastupa onda, kad su hidroksilna i karboksilna skupina relativno dosta jedna od druge udaljene, na pr. ovako:

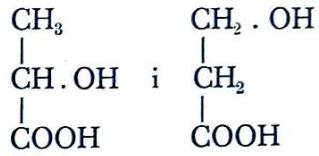


Tako nastali spojevi zovu se laktoni, a vez u njihovoj molekuli, koji nastaje po kisiku, nazivamo laktonski vez.

Spomenuli smo već, da je glikolova kiselina najprostija oksikiselina. Istaknućemo još, da te kiseline ima u nezrelu

grožđu. Ona se dakako može sintetski prirediti, kako smo to već naprijed vidjeli. Lako se otapa u vodi, a iz vodene otopine kristalizuje u iglicama, koje se tale kod 80° C.

Jedna od najznatnijih jednobazičnih oksikiselina je mliječna kiselina (Acidum lacticum). Prema tomu, gdje se nalazi hidroksilna skupina opstoje dvije modifikacije mliječne kiseline:



Prvu nazivamo α-oksipropionska kiselina ili etiliden mliječna kiselina, a drugu β-oksipropionska kiselina ili etilen mliječna kiselina. Prva od njih je prirodna mliječna kiselina, t. j. ona se nalazi u kiselu mlijeku, u kiselu kupusu, u želučanu soku, u mišićima itd. Pogledamo li malo bolje, to ćemo vidjeti u njezinoj strukturi, da ima asimetrijski ugljikov atom. Iz toga slijedi, da je ta mliječna kiselina optički aktivna, t. j. da opstoji kao desna, lijeva i inaktivna modifikacija. Obična prirodna mliječna kiselina jeste optički desna. Ona nastaje vrenjem mliječnoga sladora. U slatko mlijeko napadaju iz uzduha spore bakterija (Bacillus acidi lactici), koje kod povoljne temperature drobe u prisustvu vode najprije mliječni slador u glukozu, a ta se onda raspada ovako:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_3H_6O_3$$

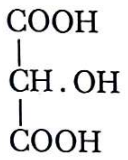
Priredimo li tu mliječnu kiselinu umjetno, to nećemo dobiti optički aktivnu modifikaciju, nego mješavinu od optički desne i lijeve mliječne kiseline, koja će biti optički inaktivna. No ta optički inaktivna mliječna kiselina može se na zgodan način rastaviti u desnu i lijevu kiselinu. Zato se ta inaktivna modifikacija naziva racemična smjesa.

Soli mliječne kiseline zovu se laktati. Alkalijske se soli u vodi tope. Sama mliječna kiselina jeste tekućina sirupaste konzistencije, koja u potpuno čistu stanju kristalizuje već kod

$+18^{0}$. Ima li u sebi vode, to joj je ukus vrlo kiseo. Kako smo već čuli, ona se anhidridacijom pretvara u laktid. S kovinama stvara laktate, od kojih se željezni u vodi topi i lijepo je žuto obojan. Služi poglavito za strojenje kože, a u najnovije vrijeme kao dodatak bezalkoholskim pićima.

Druga mliječna kiselina, t. j. etilen mliječna kiselina, nema u sebi asimetrijskoga ugljikovog atoma. Zato je ona inaktivna i ne može se rastaviti u aktivne komponente. Nju priređujemo jedino umjetnom sintezom. Tako na pr., da utječemo potklorastom kiselinom na etilen. Etilen će adirati i klor i hidroksilnu skupinu iz potkloraste kiseline (HO . Cl). Utječemo li na taj adicioni produkat kalijevim cijanidom, to ćemo dobiti takav nitril, da od njega osapunjenjem nastane inaktivna etilen mliječna kiselina.

Prelazimo na dvobazične oksikiseline. Ponajprije jeste jasno, da od oksalne kiseline ne možemo doći do oksikiseline. No već malonska kiselina ima takvu strukturu, da se na srednjem njezinu ugljiku može unijeti jedna hidroksilna skupina. Tako nastala kiselina zove se tartronska kiselina i ima ovaj sastav:



Nju možemo prirediti utjecajem dušične kiseline na glicerinsku kiselinu. Ona je kruto kristalinsko tijelo.

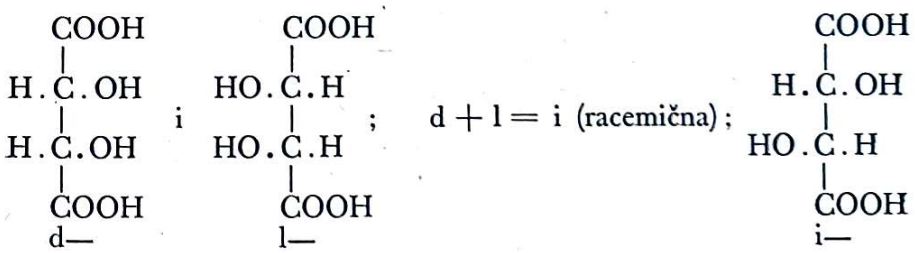
Nakon nje slijedi već spominjana jabučna kiselina, koja nije ništa drugo, nego oksijantarna kiselina. Ona je znatna zato, što je ima dosta raširene u voću, poglavito u nezrelu voću. Pogledamo li njezinu strukturu (vidi naprijed!), to razbiramo, da i ona ima u sebi jedan asimetrijski ugljikov atom, pa je poradi toga optički aktivna.

Strukturu jabučne kiseline možemo provjeriti u jednu ruku time, što se može redukovati na jantarnu kiselinu, a u drugu ruku time, što možemo zgodnim oduzetkom jedne molekule vode iz nje načiniti fumarovu i maleinsku kiselinu. U prirodi se nalazi

optički lijeva modifikacija. No poznata je i optički desna i inaktivna modifikacija, koja se može rastaviti u optički desnu i lijevu modifikaciju na način, o kojem će biti govora kod vinske kiseline.

Vinska kiselina (Acidum tartaricum) je jedna od najznatnijih dvobazičnih oksikiselina, i to jednako s teorijskoga kao i s praktičnoga gledišta. U prirodi raširena je ona kao voćna kiselina ponajviše u grožđu. Tamo je ima kao kalijeve kisele soli, koja se poradi teške topljivosti u alkoholu, izlučuje iz vina, kao t. zv. birsa ili srijež.

Vinska je kiselina također derivat jantarne kiseline, t. j. ona je dioksijantarna kiselina. Prema tomu ima jednu hidroksilnu skupinu više od jabučne kiseline. Napišemo li njezinu strukturu, to ćemo vidjeti, da ima dva asimetrijska ugljikova atoma. Zato već samim pisanjem strukturske formule vinske kiseline možemo ilustrovati činjenicu, da vinska kiselina opstoji kao optički desna, kao optički lijeva, zatim kao optički inaktivna, koja se sastoji od jednakoga broja desnih i lijevih molekula, dakle racemična i napokon kao optički inaktivna, koja ima takvu strukturu, da je jedna polovina molekule građena kao u desne vinske kiseline, a druga kao u lijeve, dakle iracemična. Zato je potonja optički inaktivna, a ujedno se ne može rastaviti na desnu i lijevu. Stvar ćemo prikazati ovako:



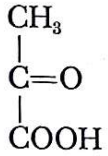
Racemičnu vinsku kiselinu nazivamo još i grožđana kiselina, a iracemičnu nazivamo još i antivinska ili mezovinska kiselina.

Najznatnija vinska kiselina je prirodna ili desna vinska kiselina. Nju priređuju iz prirodne njezine soli, a to je kali-

jev kiseli tartarat ($C_4H_5O_6K$). S njim smo se upoznali i u analitskoj kemiji, kod dokazivanja kalijevih ionata u vodenim otopinama. Iz te soli priređuju i samu čistu vinsku kiselinu. Tu sol vade iz buretâ, u kojima se nalazi staro vino; iz njega iskristalizovala je sirova birsa (Cremor tartari) zato, jer se teško otapa u razrijeđenu alkoholu. Hoćemo li iz te sirovine prirediti čistu vinsku kiselinu, to birsu kuhamo u razrijeđenoj solnoj kiselini. Ona prelazi u otopinu tako, da se kalij veže za solnu kiselinu, a slobodna se vinska kiselina nalazi u toj mješavini u otopljenu stanju ali onečišćena različnim primjesama, na pr. pigmentima vina itd. Zato se dodaje toj mješavini vapneno mlijeko, pa će se vinska kiselina oboriti kao kalcijeva sol (kalcijev tartarat = $CaC_4H_4O_6$). Te kristale treba sabrati, dobro isprati, eventualno prekristalizovati, a onda rastvoriti s ekvivalentnom količinom sumporne kiseline. Reakcija je ova:

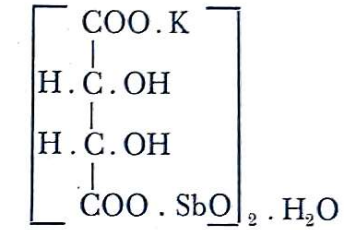
$$CaC_4H_4O_6 + H_2SO_4 = CaSO_4 + C_4H_6O_6,$$

t. j. oboriće se kalcijev sulfat, a vinska kiselina ostaće u otopini. Iz te otopine treba vinsku kiselinu iskristalizovati isparivanjem. Dobićemo velike prozirne kristale naprijed označena sastava, u kojima nema kristalne vode. Ti kristali tale se kod 170°, a topljivi su u vodi i u alkoholu. U etru nijesu topljivi! Zagrijavamo li ih iznad tališta, to vinska kiselina prelazi u različite anhidride. Kod još više temperature ona počinje pougljivati, a kod toga prelazi, između ostaloga, u jednu ketokiselinu, koja ima ime p i r o g r o ž đ a n a kiselina i ovaj sastav:



Obična vinska kiselina stvara različite soli, od kojih smo već upoznali kalijev kiseli tartarat. Od tih soli dvije su od praktičnoga značenja. Jedno je dvosol kalijev natrijev tartarat, što je zovemo još i S e i g n e t t e o v a s o l. Ta sol služi u analitskoj kemiji za pripremu reagensa, koji nosi ime F e h l i n g. Druga

sol vinske kiseline od praktičnoga značenja ima ime Kalium stibylo-tartaricum i služi kao preparat, koji kad dođe u želudac, izaziva antiperistaltiku ili bljuvanje. Sastav te soli razbiramo najbolje iz ove strukturske formule:



Jedno je osobito karakteristično svojstvo prirodne desne vinske kiseline a to je, da se može kuhanjem s vodom ili još bolje k u h a n j e m s l u ž i n o m pretvoriti u i n a k t i v n u modifikaciju. Kako smo već istakli opstoje dvije inaktivne modifikacije, i to, racemična vinska kiselina ili g r o ž đ a n a k i s e l i n a i racemična vinska kiselina ili a n t i v i n s k a k i s e l i n a. Jedna i druga nastaju na naprijed istaknuti način kuhanjem sa zališnom natrijevom lužinom! Prema tomu, kako to kuhanje udesimo, i koliko vremena ono traje, dobićemo u većoj količini jednu ili drugu kiselinu. Racemična vinska kiselina ima u kristalinskom stanju ovaj sastav:

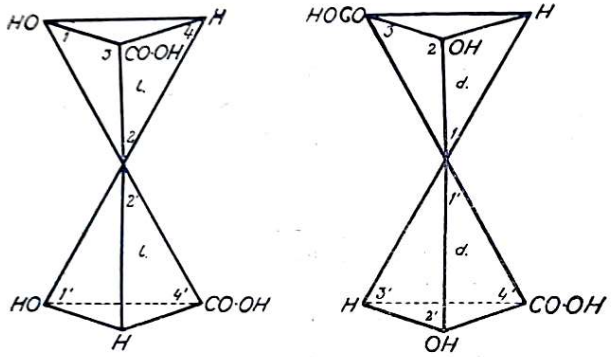
$$2\ C_4H_6O_6 + 2\ H_2O$$

Njezino je talište kod 204° C i teže je u vodi topljiva od prirodne desne vinske kiseline. Naprotiv antivinska kiselina tali se već kod 140°, a njezina je kalijeva kisela sol relativno lakše topljiva u hladnoj vodi, nego li ista sol prirodne desne vinske kiseline. No njezina neutralna kalcijeva sol, mnogo je teže u vodi topljiva od analognih soli ostalih vinskih kiselina.

Prema v a n ' t H o f f o v o j predodžbi o asimetrijskom ugljikovu atomu možemo zgodnim modelima prikazati konfiguraciju vinskih kiselina onako, kako nam to prikazuju naše slike. Mi vidimo, da su desna i lijeva vinska kiselina, svaka za sebe, drugojačije građene prema razmještaju pojedinih skupina u prostoru. No jedna i druga kiselina je u gornjoj i u donjoj polovini gra-

đena, bilo desno, bilo lijevo. Nasuprot je antivinska kiselina građena nejednako, t. j. u onom slučaju, kad je gornja polovina desna, onda je donja njena polovina lijeva, ili obrnuto.

No još prije negoli je v a n't H o f f iznio misao o asimetrijskom ugljikovu atomu i njegovoj strukturi u prostoru tako, da se nalazi u centru regularnoga tetraedra, znameniti je P a s t e u r otkrio upravo na vinskim kiselinama osobito podesne postupke,

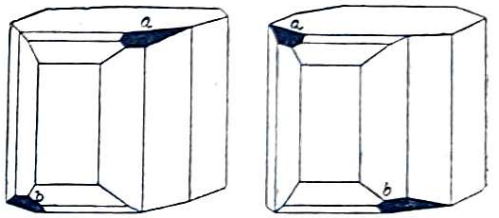


Slika 20. Stereoizomerije 4 vinskih kiselina.

s kojima se inaktivna racemična vinska kiselina može rastaviti u jednu desnu i u jednu lijevu komponentu. Evo tih postupaka!

Prvi od njih sastoji se u tome, da se mogu prirediti od racemične vinske kiseline d v i j e v r s t e k r i s t a l a. Kako smo već rekli, sama racemična kiselina kristalizuje s dvije molekule vode, ali joj je molekula dva puta veća od obične vinske kiseline. Jednako tako kristalizuju i racemati. Tako na pr. možemo

prirediti dvosol racemične kiseline, koja će prema tome imati ovaj sastav: $(NH_4)_2Na_2C_8H_8O_{12} . 2H_2O$. P a s t e u r pratio je zavisnost te kristalizacije od temperature i konstatovao je, da će iz zasićene otopine biti drugojačija kristalizacija iznad 28° C, negoli ispod te temperature. Kad je priredio kristale ispod te temperature, mogao je konstatovati, da su ti kristali ponajprije prema formuli $NH_4NaC_4H_4O_6 . 4\ H_2O$. No nesamo to, već kad je tačno spomoću lupe promatrao te kristale, on je opazio, da nijesu po svojem spoljašnjem obliku potpuno jednaki. I to, da se razlikuju po različitom smještaju dviju malenih ploha, štono ih je P a s t e u r prvi na tim kristalima opazio i koje su smještene onako, kako to naša slika prikazuje; to će reći, kad je stavio pred ogledalo kristalić jedne vrste, vidio je u ogledalu kristalić druge vrste. To ga je ponukalo, da je odijelio kristale jedne vrste od kristala druge vrste i da je iz svakih posebno oslobodio vinsku kiselinu. Kad je u polarimetru promatrao, da li su one možda optički aktivne, to je konstatovao interesantnu činjenicu, da je jedna od tih kiselina optički d e s n a, a druga optički l i j e v a. Njemu je tako pošlo za rukom racemičnu vinsku kiselinu rastaviti u njene komponente, u desnu i lijevu vinsku kiselinu.



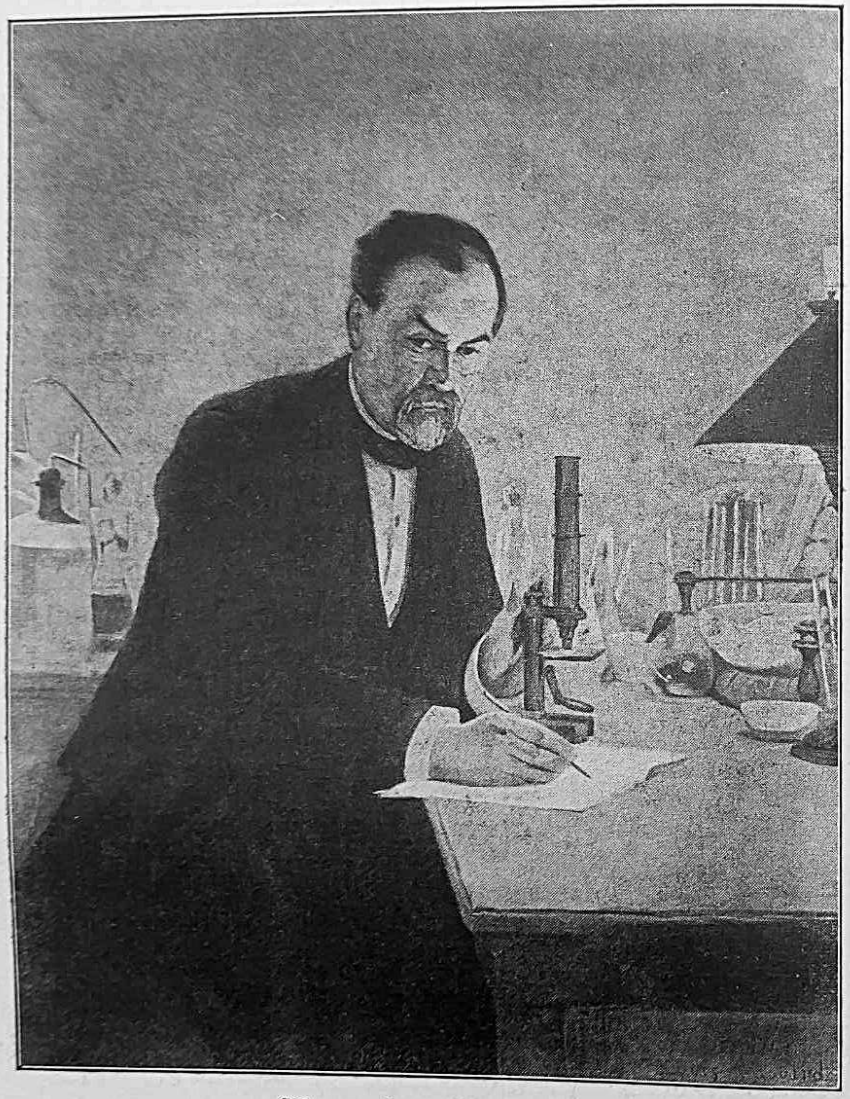
Slika 21. Kristali desne i lijeve vinske kiseline.

Danas prikazujemo takvu kristalizaciju amonijeva natrijeva racemata i amonijevih natrijevih tartarata ovakvom reverzibilskom jednadžbom:

$$2\ NH_4NaC_4H_4O_6 . 4\ H_2O \overset{28^0}{\rightleftarrows} (NH_4)_2Na_2C_8H_8O_{12} . 2\ H_2O + 6\ H_2O$$

Iz toga razbiramo, da ispod temperature od 28° kristalizuje d e s n i i l i j e v i amonijev natrijev t a r t a r a t (zato 2!), a iznad te temperature kristalizuje iz zasićene otopine i n a k t i v n i amonijev natrijev r a c e m a t. Dvosol je uzeta zato, što općenito — sjetimo se na pr. alaunâ — dvosoli kristalizuju u v e l i k i m kristalima!

Druga metoda, po kojoj je P a s t e u r odijelio desnu i lijevu vinsku kiselinu iz racemične njihove smjese, može se aplikovati također i na odjeljivanje desne i lijeve jabučne kiseline. Ona se



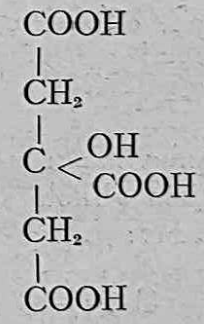
Slika 22. Louis Pasteur.

sastoji u tome, da vinska kiselina stvara lako soli i s organskim bazama, što ih poznajemo pod imenom alkaloidâ; i to, može se lako načiniti cinhoninova sol (cinhonin je alkaloid srodan kininu!)

vinske kiseline, koja se različito topi u vodi, prema tomu, da li je to sol d e s n e ili l i j e v e vinske kiseline. Cinhoninova sol lijeve vinske kiseline teže se u vodi topi negoli cinhoninova sol desne. Na osnovi toga svojstva možemo jednu kiselinu odijeliti od druge.

Napokon našao je P a s t e u r još i jednu interesantnu biološku metodu za odjeljenje desne i lijeve vinske kiseline. U razrijeđenoj vodenoj otopini inaktivne racemične vinske kiseline može se kultivisati jedna obična plijesan, što je poznamo na pr. kao zelenu naslagu na vlažnoj limunovoj kori. Ta plijesan zove se Penicillium glaucum. Kultivišemo li tu plijesan u razrijeđenoj vodenoj otopini grožđane kiseline, to će ona potrošiti za svoju hranu samo d e s n e molekule vinske kiseline. Zato će u otopini preostati l i j e v e molekule, a sama otopina pokazivaće lijevu optičku aktivnost. Ta metoda jeste od interesa za nauku o encimima, o kojoj ćemo potanje govoriti u biokemiji. Zato je proučavanje vinskih kiselina i njihove optičke aktivnosti znatna stepenica u razvitku prirodnih nauka uopće!

Tako smo upoznali najznatnije dvobazične oksikiseline i njihova karakteristična svojstva. Napokon istaknućemo, da ima i trobazična oksikiselina od dosta velikoga praktična značenja, a to je četrunova kiselina (Acidum citricum). Njoj daju ovu strukturu:



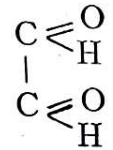
Ta se kiselina nalazi u limunima i doseže u njima 6—7%. Soli se njezine zovu citrati. Njezina kalcijeva sol pokazuje abnormalnu topljivost u vodi, t. j. ona se lakše topi u hladnoj, negoli u vrućoj vodi. O toj pojavi već smo govorili kod maslačne

kiseline. Sama četrunova kiselina kruto je tijelo, a prireduju je iz četrunova soka. No jer je potreba četrunove kiseline u medicini i u bojarstvu dosta znatna, to se četrunova kiselina priređuje i drukčije. Jedan je takav način, kod kojega služi kao izlazni materijal slador g l u k o z a ($C_6H_{12}O_6$). Glukoza utjecajem posebnih gljivica (Citromyces) prelazi u četrunovu kiselinu ($C_6H_8O_7$). Još treba istaći, da nije svejedno, priređujemo li t. zv. limunadu iz četrunova soka ili umjetnom četrunovom kiselinom. U četrunovu soku ima pored same kiseline jednako onako kao i u drugom voću, na pr. u narančama, u malenim količinama izvjesnih kemijskih sastojina, koje nazivaju v i t a m i n i m a i koje imaju znatnu ulogu za ishranu čovjeka i životinja. O vitaminima biće govora u biokemiji.

3. ALDEHIDSKE I KETONSKE KISELINE. POJAVA TAUTOMERIJE. Oksikiseline karakterizovane su time, da uz karboksilnu skupinu imaju još jednu ili više hidroksilnih skupina. Zato mi možemo teorijski sebi zamisliti, da u nekoj alkoholokiselini ostane karboksilna skupina neoštećena, a njena se alkoholska skupina oksiduje, bilo na a l d e h i d s k u, bilo na k e t o n s k u skupinu. U takvim slučajevima možemo govoriti o spojevima, koji su kiseline a ujedno i aldehidi ili ketoni.

Takva je na pr. aldehidokiselina g l i o k s a l n a k i s e l i n a, koja ima ovaj sastav:

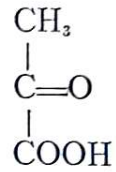
Ima je u nezrelim plodovima, a može se i sintetski prirediti. Na pr. polakom oksidacijom glikola, po nama već poznatome glioksalu. On ima ovaj sastav:



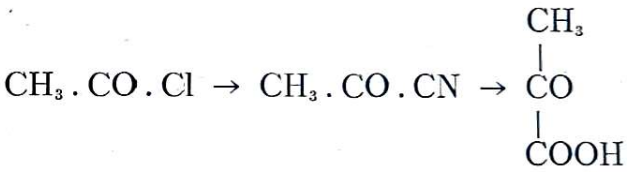
Za glioksalnu kiselinu čini se, na osnovi analize, analogno kao i za kloral, da u svojoj molekuli drži jednu molekulu vode, i nju

ne otpušta, a da se ne raspadne. Osim toga pokazuje glioksalna kiselina izvjesna karakteristična svojstva aldehida.

Kao predstavnik ketokiselina neka bude p i r o g r o ž đ a n a kiselina. Njezin sastav već nam je poznat:

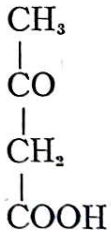


Ime joj potječe odatle, što je možemo prirediti suhom destilacijom desne vinske i grožđane kiseline. Osim toga može se ona prirediti jednom zgodnom sintezom, koja se vrši preko acetilklorida ovako:



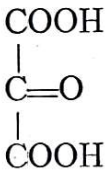
Sama pirogrožđana kiselina je tekućina specifične težine 1,27; vrelište joj je kod 165°, lako se topi u vodi. Njezin kiselinski karakter mnogo je jasniji od kiselinskog karaktera propionske kiseline. No ona ima i ketonska svojstva! Tako na pr. stvara oksime, adira cijanovodičnu kiselinu, a s fenilhidrazinom stvara karakteristično u vodi teško topljivo tijelo. Ona ima znatnu ulogu kod biokemijskih procesa, na pr. kod vrenja, pa ćemo se s njom sastati i u biokemiji.

Među ketokiseline možemo ubrojiti i kiselinu, što je zovemo a c e t i l o c t e n a k i s e l i n a, a ima ovaj sastav:



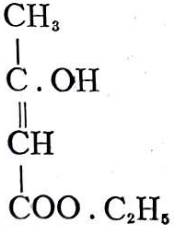
Ona je od znatne vrijednosti i zato, što se u patološkim slučajevima stvara u čovječjem organizmu, pa dokazujemo njezinu nazočnost u mokraći, kao t. zv. acetonska tjelesa, koja katkada prate sladornu bolest. Od te kiseline može se prirediti njezin ester, t. j. spoj, gdje je vodik karboksilne skupine zamijenjen etilnim radikalom ($CH_3 . CO . CH_2 . COO . C_2H_5$). Taj ester je bezbojna tekućina, koja vrije kod 181°, ima specifičnu težinu 1,030, a ističe se vrlo ugodnim mirisom. Kao ester pokazuje karakteristična esterska svojstva, a rado se raspada u izvjesne komponente, pa je od teorijskoga interesa, da su te komponente drugačije utjecajem razrijeđenih kiselina, a drugačije pod utjecajem jake lužine.

Kao dvobazičnu ketonsku kiselinu možemo spomenuti još i mezoksalnu kiselinu. Ona ima ovaj sastav:



Ta je kiselina od vrijednosti zato, što nastaje kao produkat raspadanja mokraćne kiseline, pa je zato napose i pominjemo.

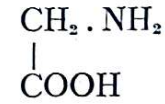
U vezi je s ketokiselinama i njihovim derivatima jedna osobita pojava u organskoj kemiji. Nazivamo je tautomerija ili i desmotropija. Kao primjer jedne tautomerne tvari može da nam posluži prije navedeni etilni ester acetiloctene kiseline. On opstoji u dva oblika. Jedan možemo nazvati enolski oblik, a drugi ketonski oblik. Ketonski oblik je onaj, što smo ga naprijed napisali ($CH_3 . CO . CH_2 . COO . C_2H_5$). Enolski oblik jeste ovom tautomeran, ima u sebi dvostruki vez, pa ga zato bilježimo ovako:



Kod priredbe spomenutoga estera dolazi do izgrađivanja jednog i drugog oblika. Oni se mogu odijeliti frakcionovanom destilacijom u prostoru bez uzduha. Tikvica, iz koje se vrši destilacija, treba da bude od kremena, jer staklo enolizuje ketonski oblik, pa se destilacija zbog toga ne može izvršiti u staklenoj posudi.

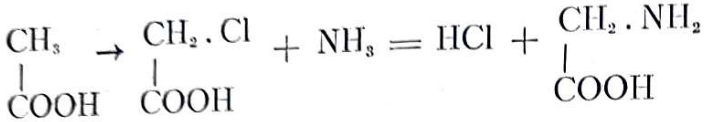
Jedan oblik od drugoga možemo dakako razlikovati po izvjesnim fizičkim i kemijskim svojstvima. Takvo je na pr. jedno optičko svojstvo, što ga zovemo refrakcija. Svestranim proučavanjem toga svojstva kod organskih spojeva utvrđeno je, da iz njegove veličine možemo saznati, da li je u nekom spoju nazočan dvostruki vez. Zato na osnovi refrakcije raspoznajemo enolski od ketonskog oblika. Dalje je podesna za to i adicija broma u alkoholskoj otopini. Enoli kao nezasićeni spojevi adiraju u takvoj otopini odmah brom, dok ketonski spojevi to ne čine. Još ćemo spomenuti, da je prijelaz ketonskoga oblika u enolski reverzibilski proces, pa se takav prijelaz javlja nesamo kod spomenutoga estera, nego i kod drugih spojeva, s kojima ćemo se još poslije sastati i u biokemiji. Tako se na pr. drži, da Windausov antirahitični ergosterin prelazi utjecajem ultravioletnih zraka u spoj vitaminskoga karaktera, a on je samo jedan tautomerni oblik ergosterina!

4. AMINOKISELINE I SPOJEVI S NJIMA U VEZI. Mi smo već upoznali neke spojeve, u kojima jeste aminoskupina (NH_2). Sad ćemo istaći, da ima i takvih kiselina, koje pored jedne ili više karboksilnih skupina imaju u sebi jednu ili više aminoskupina. Najprostija takva aminokiselina biće aminooctena kiselina. Ona se zove još i glikokol, a ima ovaj sastav:

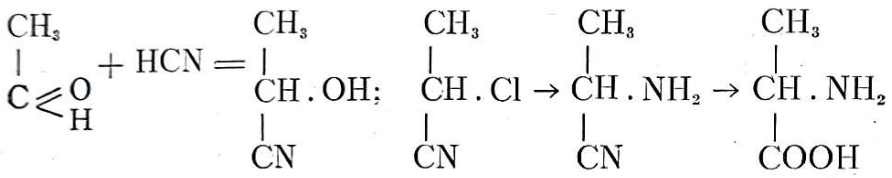


Do aminokiselina možemo doći, bilo zgodnim sintetskim metodama, bilo hidrolizom t. j. rastvaranjem, u prisustvu vode, bjelančastih ili proteinskih tvari.

Naprijed navedenu aminokiselinu možemo na pr. prirediti iz octene kiseline ovako:

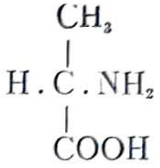


Zatim je zgodna metoda za priredbu aminokiselina ona, koja izlazi od aldehida. Iz acetaldehida priređujemo adicijom cijanovodika c i j a n h i d r i n. Hidroksilnu skupinu u cijanhidrinu možemo zamijeniti klorom spomoću fosfornog pentaklorida; a utječemo li na takav derivat amonijakom, to ćemo namjesto klora unijeti jednovaljanu aminoskupinu. Stvar se dakle vrši ovako:

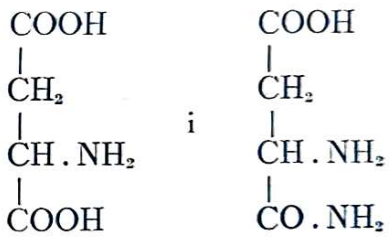


Mnogo vrednija metoda, osobito s biokemijskoga stajališta, je h i d r o l i z a najznatnijih biokemijskih spojeva, što ih zovemo p r o t e i n i. To su komplikovani dušikovi spojevi, za koje držimo, da imaju relativno vrlo velike molekule, pa su zato koloidskoga karaktera. Usto držimo, da su sastavni dijelovi tih velikih molekula upravo različite aminoskupine. Dosada izolovano je iz proteinskoga materijala preko 20 aminokiselina, a od njih neke pripadaju u lančaste, a druge među ciklične spojeve. Budući da ćemo proteine svestrano proučavati u biokemiji, to ćemo tamo upoznati i najznatnije aminokiseline i njihova svojstva. Ujedno ćemo upoznati metodu, izrađenu od poznatoga kemičara F i s c h e r a, za razlučivanje pojedinih aminokiselina. Ta se metoda osniva na činjenici, da esteri aminokiselina imaju različita vrelišta. Zato se ta metoda zove F i s c h e r o v a e s t e r s k a m e t o d a.

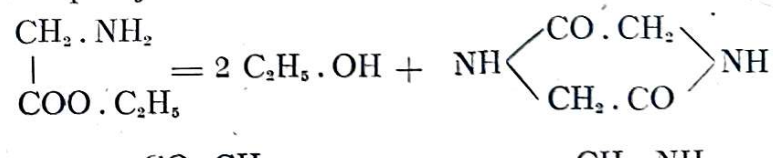
Na ovome mjestu spomenućemo tek nekoje alifatske aminokiseline. To je u prvom redu naprijed navedeni glikokol. Zatim je aminopropionska kiselina. Za nju smo vidjeli, da je možemo prirediti putem acetaldehida. Pogledamo li onu njezinu strukturu, gdje se aminoskupina nalazi u α-položaju, to ćemo dobiti ovakvu sliku:

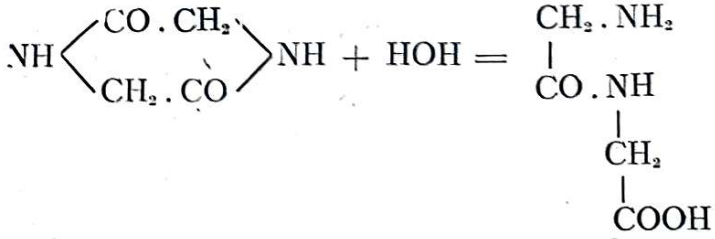


Razbiramo, da se ovdje nalazi jedan a s i m e t r i j s k i u g l j i k o v a t o m, pa je zato ta aminokiselina optički aktivna. Njezino je značenje još i u tome, što ćemo u biokemiji vidjeti, da te aminokiseline, što je zovemo još i a l a n i n, ima u komplikovanim aminokiselinama kao njihov sastavni dio. Zatim ćemo spomenuti jednu dvobazičnu aminokiselinu, koje ima kao i njezina amida u bilju, poglavito u biljnim klicama, pupovima, u špargi itd. To je a s p a r a g i n s k a k i s e l i n a. Njezin je amid a s p a r a g i n. Oni se prikazuju ovako:



Sve navedene aminokiseline, kao i one, što ćemo ih još upoznati, jesu bijela kruta kristalinska tjelesa. Što se tiče njihova kemizma, još ćemo istaći da je spomenutom kemičaru E. F i s c h e r u pošlo za rukom međusobno vezati u sve veće i veće molekule više jednakih, a i različnih aminokiselina. On ih je povezao t. zv. kiselinskim amidskim vezom, što ga možemo prikazati na ovome primjeru:





Iz toga razbiramo, da je Fischer načinio najprije ester dotične aminokiseline. Zatim ga je rastvorio u alkohol i jedan cikličan spoj. On se zove diketopiperazin. Potonji se spoj raspada utjecajem vode u lančast spoj, u kojem su združene kiselinsko amidskim vezom dvije molekule izlazne aminokiseline, glikokola ili glicina; zato se zove glicilglicin. Idući tim putem pošlo je za rukom E. Fischeru načiniti takve umjetne spojeve, za koje se drži, da su u vezi s konstitucijom prirodnih proteina. Ti su spojevi nazvani polipeptidi. Najveći je Fischerov oktodekapeptid, koji je graden od 18 molekula aminokiselina, a molekulska mu težina iznosi 1213. Prikazana metoda E. Fischera još je i zato od biokemijskoga značenja, što se u najnovije vrijeme drži, da su ciklični spojevi diketopiperazinskoga karaktera, sastavni dijelovi strukture proteinâ. No o svemu tomu biće potanje govora u biokemiji!

CIJANOVI SPOJEVI.

1. DICIJAN, CIJANOVODIK I CIJANIDI. Nama su već poznati alkilski cijanidi, u kojima se nalazi jednovaljana cijanova ili nitrilska skupina (CN). No mi sebi možemo zamisliti, da se mogu združiti i dvije takve jednovaljane cijanove skupine. Tako nastaje tijelo imenom dicijan. To je plin ovakve najprostije strukture:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} = (CN)_2$$

Taj plin sposoban je da polimerizuje, pa tako nastaje od njega smeđa, amorfna masa, po imenu paracijan. Ona je dakle (CN)x; t. j. nepoznati polimer dicijana. Sam dicijan možemo prirediti na različne načine, kao na pr. žarenjem živina cijanida, prema jednadžbi:

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

Prije je bio običaj taj plin označivati s Cy_2, a sam radikal cijan s Cy. Time se htjela označiti analogija između dicijana i klora (Cl_2), pa bi prema tome slobodni klorov atom (Cl) odgovarao slobodnu jednovaljanu cijanovom radikalu (Cy).

Rekli smo, da je dicijan plin, a sad ćemo još istaći, da taj plin gori purpurno obojanim plamenom. Sam je bez boje, ali bodljiva mirisa. Kritična temperatura njegova jeste kod 128,3° C, a kritičan tlak iznosi 59,6 atmosfera. Poradi toga možemo ga relativno lako pretvoriti u tekućinu.

Kao što elementarni klor (Cl_2) stvara s elementarnim vodikom (H_2) klorovodik (HCl), tako i dicijan (Cy_2) stvara s elementarnim vodikom (H_2) cijanovodik (HCy ili HCN). No dok možemo prirediti klorovodik nama poznatom direktnom sinte-

zom pomenutih elemenata, to nije poznata direktna sinteza cijanovodika iz navedenih komponenata. Cijanovodik najlakše dobivamo iz žute krvne soli ili kalijeva ferocijanida. Dalje on nastaje i kod suhe destilacije kamenog uglja i to jamačno tako, da dušik i vodik, dotično amonijak, prelaze preko užarena uglja. Kako smo već kod fabrikacije rasvjetnoga plina čuli, zaustavljaju te malene količine cijanovodika u tvornici tako, da plin prelazi preko t. zv. Lammingove mase. Iz žute krvne soli nastaje cijanovodik prema ovoj jednadžbi:

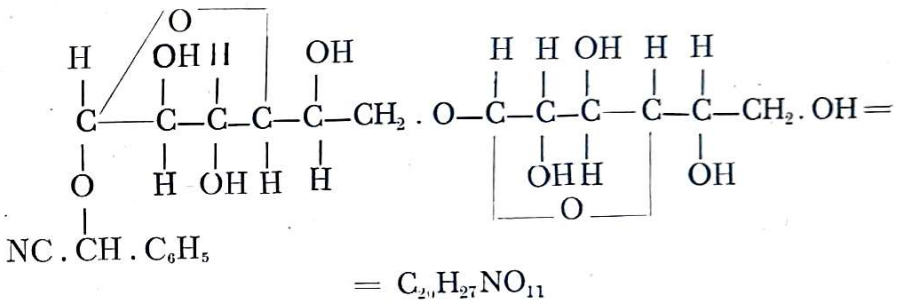
$$K_4Fe(CN)_6 + 3\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + FeSO_4 + 6\ HCN$$

Podvrgnemo li tu mješavinu destilaciji, dobićemo vodenu otopinu cijanovodika, koju vodenu otopinu nazivamo cijanovodičnom kiselinom. Frakcionovanom destilacijom odijelićemo cijanovodik; i to zato, što je to tekućina, koja vrije već kod 26°. U destilatu sabraće nam se bezvodni cijanovodik, kao bezbojna tekućina, karakterističnoga mirisa po gorkim bademima, koja se skrućuje kod —14°. Cijanovodik je vrlo opasan i vanredno žestok otrov! U vodenoj otopini je nestalan i pripada među najslabije kiseline, kao cijanovodična kiselina. Raspadanje u vodi vrši se tako, da uz ostale produkte, oslobađa amonijev formijat prema jednadžbi:

$$HCN + 2\ HOH = HCOO\,.\,NH_4$$

Stabilnija je alkoholska otopina cijanovodika. Zato ga obično za poznate nam već reakcije na aldehide, u sintetske svrhe, čuvamo otopljena u alkoholu. S takvom alkoholskom otopinom možemo opreznim postupkom pokazati vanrednu otrovnost cijanovodika. Da to izvedemo, metnemo pod velik stakleni lijevak velikoga bijelog štakora i oprezno kapnemo k njemu nekoliko kapi alkoholske otopine cijanovodika. Štakor će brzo uginuti. Otrovnost cijanovodika, a jednako tako i u vodi topljivih soli cijanovodične kiseline (cijanidâ), dovodi se na utjecanje toga otrova na centar za dihanje, dotično na faktore, koji aktivišu kisik u organizmu. Poradi toga utječe na pr. kao protivuotrov kod otrovanja sa cijanovodikom vodikov peroksid.

Napokon treba još spomenuti, da toga žestokog otrova ima u relativno dosta velikim količinama u prirodi. Tako na pr. ima u lišću biljke, koja se zove Pangium edule oko 0,36% cijanovodika. Usto se cijanovodik nalazi kao sastavni dio jednoga glukozida, kojega ima u gorkim bademima i zove se amigdalin. Glukozidima nazivamo takve spojeve, u kojima se pored sladora glukoze, nalaze još i druge komponente. Oni su rašireni dosta u biljnom carstvu. Glukozid amigdalin ima osim glukoze u sebi još i aromatski spoj benzaldehid i cijanovodik. Empirijska mu je formula: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, a strukturska ova:



$$= C_{20}H_{27}NO_{11}$$

U toj strukturskoj formuli razbiramo navedene komponente!

U istim tim sjemenkama gorkoga badema nalazi se fermenat, nazvan emulzin, koji može u prisustvu vode taj glukozid razlučiti u navedene njegove komponente. Zato voda gorkih badema (Aqua amygdalarum amararum) ima u sebi izvjesnu, doduše malenu, količinu cijanovodika. ($C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\ H_2O = HCN + C_6H_5\,.\,C\lessdot^{O}_{H} + 2\ C_6H_{12}O_6$)

Rekli smo, da je cijanovodična kiselina jedna od najslabijih kiselina. Njezine su soli cijanidi. Najobičniji su alkalijski cijanidi (KCN i NaCN), za koje smo već u anorganskoj kemiji čuli, da nailaze na znatnu tehničku upotrebu u metalurgiji srebra i zlata. Zato ih priređuju naveliko, i to u jednu ruku tako, da ih vade na zgodan način iz Lammingove mase, kada je ona izvršila svoj zadatak u plinarama. Osim toga, može se prirediti natrijev, dotično kalijev cijanid i tako, da se u struji amo-

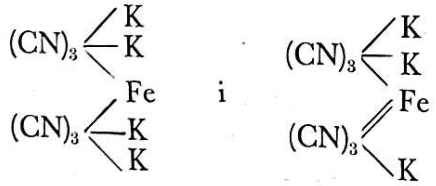
mjaka žari na neko 600° C drvni ugalj izmiješan s elementarnim natrijem ili kalijem. Najprije nastaje cijanamid ($CN.NNa_2$ dotično $CN.NK_2$), jedan spoj, o kojem će naskoro biti govora; tek kod još više temperature prima on u sebe još atom ugljika i prelazi u natrijev, dotično kalijev cijanid.

Alkalijski cijanidi tope se u vodi. Jednako tako i cijanidi alkalijskih zemalja, kao i živin cijanid. Vodena im je otopina nestalna, pa se na pr. ona kalijeva cijanida raspada prema jednadžbi:

$$KCN + 2\ HOH = NH_3 + HCOO.K$$

O tom treba voditi računa kod upotrebe vodene otopine kalijeva cijanida u analitskoj kemiji. Jednako tako mijenja se natrijev ili kalijev cijanid i u uzduhu, utjecajem ugljičnoga dioksida, koji ga polako pretvara u karbonat. Kako su alkalijski cijanidi, kao i svi oni cijanidi koji su u vodi topljivi, žestoki otrovi, to se već dogodilo, da otrovanje sa cijankalijem (KCN) nije uspjelo zato, što je cijankalij dugo vremena prije toga stajao u kontaktu s vlažnim uzduhom i prešao u potašu (K_2CO_3).

Osim ovih prostih cijanida, koji su soli obične cijanovodične kiseline, poznate su još i znatne i mnogo upotrebljavane soli *ferocijanovodične i fericijanovodične kiseline*. Najobičnije su kalijeve soli tih kiselina. Dajemo im ovu strukturu prema empirijskim formulama $K_4Fe(CN)_6$ i $K_3Fe(CN)_6$:



Prva od njih je *kalijev ferocijanid* $K_4Fe(CN)_6$, a druga *kalijev fericijanid* $K_3Fe(CN)_6$. Prema tome bi prva kiselina bila četvorobazična, a druga trobazična.

Kalijev ferocijanid zovu još i žuta krvna sol. On stvara naime velike žute kristale, koji se u vodi lako otapaju. Tehnički ga priređuju dosta prosto, i to tako, da se organski otpaci, koji

sadržavaju dušik, na pr. koža, kopita, rogovi itd. tale u prisustvu željeza s kalijevom lužinom, dotično s potašom bez pristupa uzduha. Kod toga se organska tvar raspada i dolazi do stvaranja kalijeva ferocijanida. Ugljik i dušik potječu od organskih otpadaka; utjecajem lužine i željeza vežu se u tu *kompleksnu sol*. Ta sol, premda ima sebi dvije kovine, nije dvosol, kao što su na pr. alauni, nego je to kompleksni spoj, za koji držimo, da se u vodenoj otopini disocira ovako:

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4\ K^{\cdot} + Fe(CN)_6^{""}$$

Vodena je otopina žuto obojana. Budući da je topljivost te soli u vodi velika, to se iz naprijed navedene rastaljene mase, nastale kod tehničke priredbe, može izlužiti vodom, a onda prekristalizacijom očistiti. Žuti veliki kristali sadrže tri molekule kristalne vode.

Kalijev ferocijanid, kako se vidi iz napisane njegove disocijacije u vodi, ne oslobađa slobodnih cijanovih ionata. Zbog toga taj spoj nije otrovan! No interesantno je, da se taj spoj utjecajem razrijeđene sumporne kiseline raspada tako, da se kod toga oslobađa cijanovodik. Reakcija se vrši ovako:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + FeSO_4 + 6\ HCN$$

Poradi toga možemo i iz žute krvne soli prirediti cijanovodik. No upotrebimo li za rastvaranje žute krvne soli vruću 70% sumpornu kiselinu, to će se ta sol raspasti tako, da će iz nje nastati ugljični monoksid, na račun cijanovodika. Zato nam kalijev ferocijanid može poslužiti i za priredbu ugljičnoga monoksida. Raspadaj se vrši napokon prema jednadžbi:

$$HCN + H_2O = CO + NH_3$$

Do kalijeva *fericijanida*, koji nazivaju *crvena* krvna sol, možemo najlakše doći iz *žute* krvne soli. Tako na pr. i tako, da podvrgnemo otopinu žute krvne soli u vodi oksidaciji, bilo utjecajem elementarnoga klora ili broma, bilo različnih pe-

roksida, na pr. vodikova peroksida. Reakciju s klorom možemo zgodno prikazati ovakvom jednadžbom:

$$\overset{\text{II.}}{K_4Fe(CN)_6} + Cl = KCl + \overset{\text{III.}}{K_3Fe(CN)_6}$$

Kalijev ferícijanid ili crvena krvna sol kristalizuje u crvenim kristalima, koji se u vodi lako tope. Disociraju se na 3 $K^{\cdot}$ i $Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot}$.

Jedan i drugi cijanid služi u analitskoj kemiji kao reagens na željezne ionte ($Fe^{\cdot\cdot}$ i $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$). Kod toga nastaju obojani produkti, koji su važni i kao mnogo upotrebljavane boje pod imenom berlinsko modrilo i Turnbulovo modrilo. Berlinsko modrilo nastaje tako, da utječemo s otopinom žute krvne soli na otopinu feríklorida. Reakcija je ova:

$$3\ K_4Fe(CN)_6 + 4\ FeCl_3 = 12\ KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Prema tome je berlinsko modrilo ferisol ferocijanovodične kiseline. Hoćemo li prirediti Turnbulovo modrilo, to moramo utjecati na ferosol, na pr. na ferosulfat ili na feroklorid s kalijevim ferícijanidom. Prema tome reakcija bila bi ova:

$$2\ K_3Fe(CN)_6 + 3\ FeCl_2 = 6\ KCl + Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Prema tome je Turnbulovo modrilo ferosol ferícijanovodične kiseline.

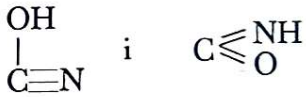
2. OSTALI CIJANOVI SPOJEVI. Zagrijavamo li kalijev ferícijanid ili crvenu krvnu sol s elementarnim bromom na 220°, dobićemo spoj, koji zagrijavan s vodom daje tijelo kiselinskoga karaktera, koje se zove cijanurova kiselina ($H_3C_3N_3O_3$). Ta je cijanurova kiselina od interesa po svojoj vezi s karbamidom, o kojem će naskoro biti napose govora. Priredimo li cijanurovu kiselinu, pa je onda zagrijavanjem pretvorimo u paru, a pare hvatamo u smjesu za ohlađivanje, to će se kondenzovati bezbojna tekućina, koja je stabilna samo ispod 0° C i ima ime cijanova kiselina (HCNO). Prema tome je cijanurova

kiselina polimer cijanove kiseline! Sama cijanova kiselina podsjeća nas, u vezi s našim razlaganjem o kloru i dicijanu, na potklorastu kiselinu, ako je napišemo ovako HCyO. Potklorasta kiselina ima formulu HClO. No cijanova kiselina ima još jedno svojstvo nalik na potklorastu kiselinu, a to je, da je i ona vrlo labilna. Njezina vodena otopina raspada se brzo, kod temperature iznad 0° C, ovako:

$$HCNO + H_2O = CO_2 + NH_3$$

t. j. iz nje se oslobađa ugljični dioksid i amonijak.

Kod pobližega proučavanja cijanove kiseline konstatovalo se, prema njezinim derivatima, da se ti derivati izvode iz dviju različitih strukturskih formula cijanove kiseline. Zato govorimo o derivatima normalne cijanove kiseline i o derivatima izocijanove kiseline prema ovim strukturskim formulama:



Kao derivat normalne cijanove kiseline možemo smatrati jednu otrovnu tekućinu, koja nastaje utjecajem elementarnoga klora na kalijev cijanid prema reakciji:

$$KCN + Cl_2 = KCl + CN.Cl$$

Taj spoj nazvan klorcijan možemo smatrati, da je nastao tako, da je u normalnoj cijanovoj kiselini hidroksilna skupina zamijenjena klorom. U tome nas utvrđuje još i to, što se taj spoj pod utjecajem lužine raspada tako, da nastane kalijeva sol cijanove kiseline ili kalijev cijanat. Reakcija je ova:

$$CN.Cl + 2\ KOH = KCl + HOH + CNOK$$

Od izocijanove kiseline poznati su neki esteri, i oni su u saglasnosti s naprijed navedenom njezinom strukturom.

Već smo prije čuli, da se u mnogim organskim spojevima kisik može zgodno zamijeniti sumporom. Tako je pošlo za rukom prirediti i t i o c i j a n o v u k i s e l i n u (HCNS). Za nju se čini, kao da je u cijanovoj kiselini (HCNO) kisik zamijenjen sumporom. Taj spoj nazivamo još r o d a n o v o d i k o m, dotično rodanovodičnom kiselinom, a njezine su soli r o d a n i d i. Najobičniji jeste kalijev rodanid (KCNS). Njega priređujemo kuhanjem kalijeva cijanida sa sumporom. To je bezbojna kristalinska tvar, lako u vodi topljiva. Od nje možemo prirediti i samu kiselinu i ostale rodanide. Sama kiselina nastaje utjecajem koncentrovane sumporne kiseline na potpuno suhi rodankalij (KCNS). Ona je kod 0° C također bijela, kristalinska masa. Kod 5° C već se tali. Zagrijavanjem s razrijeđenom sumpornom kiselinom ona se raspada tako, da kod toga nastane jedan ugljikov spoj, za koji se čini, kao da je ugljični dioksid (CO_2), a u njemu je jedan kisikov atom zamijenjen sumporom. Prema reakciji:

$$HCNS + H_2O = NH_3 + COS$$

Nastali spoj zove se u g l j i č n i o k s i s u l f i d (CS_2 je nama poznati obični ugljični sulfid!)

Iz kalijeva rodanida možemo prirediti druge rodanide. Tako smo na pr. ferikloridom u analitskoj kemiji priredili otopinu ferirodanida [$Fe(CNS)_3$] kao krv crvene boje. Interesantan je ž i v i n r o d a n i d [$Hg(CNS)_2$] i to zato, što osušen i zgodno zapaljen gori, a kod toga se naduvava tako, da preostali pepeo zauzme vrlo veliki volum. Zamotamo li na pr. suhi živin rodanid u staniol i načinimo li od toga maleni stupić, pa ga na vrhu zapalimo, to će iz toga stupića gorenjem početi rasti dugi ogranci nalik na zmije. Zato taj pokušaj i nazivamo faraonovim zmijama!

U vezi sa cijanovim spojevima spomenućemo jedan znatan tehnički produkat, o kojemu smo govorili već i u anorganskoj kemiji. Tamo smo kazali, da se žarenjem kalcijeva karbida u struji dušika vrši ova reakcija:

$$CaC_2 + N_2 = C + CaCN_2$$

t. j. da slobodni dušik prelazi u vezani dušik i da se tako nastali spoj zove tehnički v a p n e n i d u š i k, a drukčije, da je to k a l c i j e v c i j a n a m i d. Prema tome je on derivat c i j a n a m i d a, t. j. spoja, koji sadržaje u sebi povezane jednu cijanovu i jednu aminoskupinu ($CN . NH_2$). Taj spoj možemo prirediti utjecajem amonijaka na nama već poznati klorcijan prema jednadžbi:

$$CN . Cl + NH_3 = HCl + CN . NH_2$$

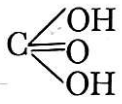
Prema tome navedeni vapneni dušik nije ništa drugo, nego spoj, koji je nastao zamjenom dvaju vodikovih atoma u cijanamidu s dvovaljanim kalcijem! On je mnogo produkovano dušikovo đubre i služi za popravljanje tla zato, jer se u tlu polako utjecajem vode raspada ovako:

$$CN . NCa + 3\ HOH = CaCO_3 + 2\ NH_3$$

Napokon ćemo među cijanovima spojevima spomenuti još i soli jedne kiseline, koju nazivaju p r a s k a v o m k i s e l i n o m ($H_2C_2N_2O_2$). Njezine soli, t. zv. fulminati, mogu se prirediti zgodnim međusobnim utjecajem na pr. žive, dušične kiseline i običnoga alkohola. Kod toga nastaje praskava živa, koja služi za pravljenje eksplozivnih kapsula. Udarcem raspada se taj spoj tako, da svoju eksploziju prenosi na druga eksplozivna sredstva na pr. na barut, dinamit itd.

ZNATNI ORGANSKI SPOJEVI KAO DERIVATI UGLJIČNE KISELINE.

1. UGLJIČNI OKSIDI, SULFIDI I SPOJEVI S NJIMA U VEZI. Već smo u anorganskoj kemiji istakli, da je ugljični dioksid (CO_2) takav plinski ugljikov spoj, koji kod cirkulacije i mijene ugljikovih spojeva u mrtvoj i živoj prirodi vrši glavnu ulogu. Njegova je vodena otopina nama poznata slaba anorganska kiselina, a soli su njene karbonati. Sama ugljična kiselina, kao čisti kemijski individuum, nije poznata. Ima ovakvu strukturu:



Osim ugljičnoga dioksida, poznat nam je i ugljični monoksid, otrovan plin, s kojim smo se često dosada sastali, kao s raspadajnim produktom različnih organskih spojeva.

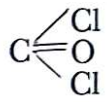
Mi znamo, da se kisik u organskim spojevima može zamijeniti sumporom. Poznamo i takve proste ugljikove spojeve, koje možemo zamisliti, da su nastali izmjenom kisikovih atoma u ugljičnom dioksidu. To su ugljični oksisulfid (COS) i ugljični sulfid (CS_2). Kako priređujemo ove sulfide bilo je već govora. Sad ćemo prikazati, kako su s ugljičnim oksidima i sulfidima u vezi i izvjesni organski spojevi.

Ponajprije možemo adicijom elementarnoga klora ugljičnom monoksidu, kod povišene temperature, prirediti plin imenom f o s g e n ($COCl_2$). Mi smo već kod kloroforma čuli, da taj zagušljivi i otrovan plin može nastati i raspadanjem kloroforma ($CHCl_3$). Reakcija između klora i ugljičnoga monoksida je reverzibilski kemijski proces prema jednadžbi:

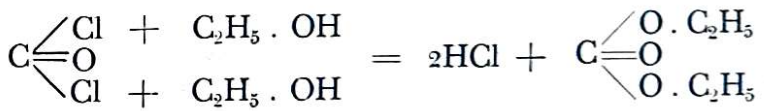
$$CO + Cl_2 \rightleftarrows CO \cdot Cl_2$$

Kod neko 500° C jeste ravnoteža u toj reakciji kod 67% disocijacije. Sam fosgen mnogo su upotrebljavali kao otrovan plin za vrijeme rata. Topi se lako u benzolu, kod +8,2° prelazi u tekućinu, a kod —126° u kruto tijelo. Specifična mu je težina 1,434, pa je zato kod upotrebe ostao u rovovima pri dnu zemlje i nije se lako raspršao po uzduhu.

Fosgen možemo dovesti u vezu s ugljičnom kiselinom i smatrati ga spojem, koji je nastao zamjenom hidroksilnih skupina u ugljičnoj kiselini — kako smo joj naprijed napisali strukturu — s klorovim atomima. Zato je struktura fosgena ovakva:



Tu strukturu opravdava i ta činjenica, što utjecajem natrijeva alkoholata može iz fosgena nastati ester, koji je po svome sastavu dietilni ester ugljične kiseline prema jednadžbi:

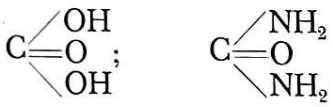


Također i od ugljičnoga sulfida (CS_2) možemo doći do organskih spojeva. Tako na pr. možemo mućkanjem ugljičnoga sulfida s otopinom kalijeve lužine u apsolutnom alkoholu napraviti spoj u obliku žutih sjajnih iglica. Taj spoj možemo prikazati ovom reakcijom:

$$CS_2 + C_2H_5 \cdot OK = KS \cdot C : S \cdot OC_2H_5$$

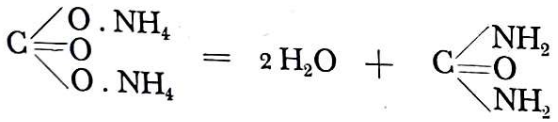
Nazivamo ga k a l i j e v o m s o l i k s a n t o g e n s k e k i s e l i n e. Sama ksantogenska kiselina je labilno tijelo, a ime joj potječe odatle, što prije navedena sol ksantogenske kiseline reaguje s bakrenim sulfatom tako, da se najprije obara tamnosmeđi talog kupri-soli, no on se brzo mijenja u ž u t u kupro-sol ksantogenske kiseline (žut = ξανθός).

Jedan od najznatnijih organskih spojeva, što ih možemo direktno dovesti u vezu s ugljičnom kiselinom, svakako je k a r b a m i d i l i u r e a. O tom spoju biće potanko govora u biokemiji, a i u našoj kemijskoj analizi mokraće. Karbamid je normalna sastojina čovječje mokraće i odrastao čovjek izlučuje svaki dan blizu 30 g toga spoja u svojoj mokraći. Zato ga zovemo još i m o k r a ć e v i n a. Na ovome mjestu istaknućemo, da mokraćevinu možemo smatrati diamidom ugljične kiseline. Odatle joj i ime karbamid. To nam pokazuju ove strukturske formule:



U biokemiji ćemo čuti, da je karbamid raspadajni produkt komplikovanih organskih spojeva u našemu organizmu, no da on u organizmu jamačno nastaje iz sasvim prostih anorganskih spojeva, a to su ugljični dioksid (CO_2) i amonijak (NH_3). Što više, i moderna tehnička metoda za pripremu karbamida polazi od tih anorganskih spojeva; prema tome je ona sastavni dio fabrikacije amonijaka naveliko. Amonijak i ugljična kiselina stvaraju amonijev karbonat, koji se zagrijavanjem na neko 130—140° raspada u vodu i karbamid prema jednadžbi:

$$H_2CO_3 + 2\,NH_3 = (NH_4)_2CO_3$$



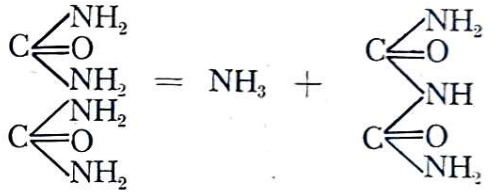
Taj tehnički karbamid služi kao umjetni gnoj.

Karbamid možemo dakako izlučiti i iz mokraće! To radimo najzgodnije tako, da mokraću koncentrujemo, a onda joj dodamo dušične kiseline. Karbamid će iskristalizovati u obliku soli s dušičnom kiselinom ovoga sastava:

$$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$$

Kristali mogu se očistiti prekristalizacijom i razaranjem urinskoga pigmenta kalijevim permanganatom. Utjecajem barijeva karbonata ($BaCO_3$) na karbamidski nitrat vezaće se za barij dušična kiselina kao barijev nitrat, a oslobodiće se sam karbamid. Iz te smjese možemo ga ekstrahovati jakim alkoholom, jer se karbamid u alkoholu topi, a barijev nitrat ne topi se!

Ovako priređeni karbamid je uleđeno tijelo u dugačkim rompskim prizmama, koje su nalik na lece obične salitre. Vanredno se lako u vodi topi, a tali se već kod 132°. Daljnim zagrijavanjem počne se raspadati uz gubitak amonijaka i prelazi opet u krutu masu, koju nazivamo b i u r e t. Ona nastaje ovako:

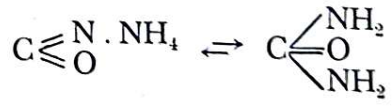


Karakteristično je za biuret, da se otapa u lužini, a takva lužnata otopina oboji se razrijeđenom otopinom bakrena sulfata karakterističnom violetnom bojom. Tu pojavu zovemo biuretskom reakcijom. Kod toga se međusobno vežu dva mola biureta s dva mola lužine i s jednim molom kupriоksida (CuO).

Nas interesuju na ovome mjestu i nekoje umjetne sinteze karbamida. To je u prvom redu historijska W ö h l e r o v a s i n t e z a (1828. god.). On je priredio karbamid tako, da je pomiješao vodenu otopinu kalijeva cijanata i amonijeva sulfata. Kod toga je nastao amonijev izocijanat prema jednadžbi:

$$2\,KCNO + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,NH_4CNO$$

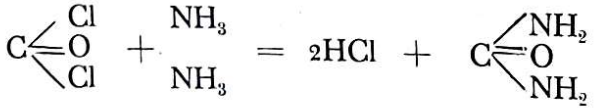
Koncentrovanjem vruće otopine te soli izmijenila se ona intramolekulskim razmještajem u karbamid prema reakciji, koju u današnje dane označujemo reverzibilskim procesom i bilježimo je ovako:



Za vrijeme Wöhlera bilo je dakako poznato samo to, da je iz spomenute vodene otopine dvaju, tako rekavši, anorganskih spojeva, nastalo tijelo, koje je prije toga bilo poznato samo kao sastojina mokraće, produkta živoga organizma.

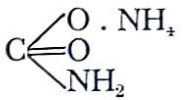
Slika 23. Friedrich Wöhler.

Druga znatna sinteza karbamida ide preko fosgena. Već smo čuli, kako se taj spoj priređuje iz anorganskih tvari. Karbamid nastaje prema ovoj reakciji:

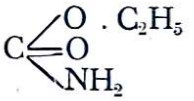


Ta reakcija pokazuje njegovu vezu s ugljičnom kiselinom. Tu vezu možemo još bolje demonstrovati tako, da priredimo karbamid utjecajem amonijaka na ester ugljične kiseline. Prema toj reakciji jasno je, da je karbamid kiselinski amid te kiseline.

Osim karbamida, koji je diamid ugljične kiseline ima i monoamid ili poluamid ugljične kiseline. No ne on sam, nego njegove soli i esteri. Taj poluamid nazvan je karbaminska kiselina. Zato ima na pr. osim običnoga amonijeva karbonata još i amonijev karbaminat. Ta sol karbaminske kiseline nalazi se obično primiješana amonijevu karbonatu, a struktura joj je prema karbaminskoj kiselini ovakva:

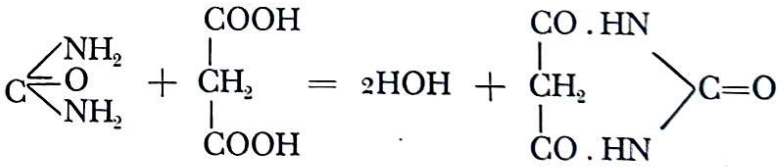


Kao osobito znatni spojevi, koji se odvode od karbaminske kiseline jesu njeni esteri. Te estere nazivaju uretani, pa su od značenja i po svojim fiziološkim svojstvima. Tako na pr. etilni uretan ima ovu strukturu:

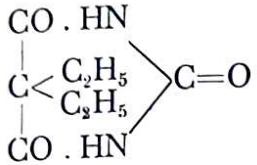


To je kruto tijelo, koje se u vodi lako topi, a talište mu je kod 51°.

Među derivate karbamida možemo ubrojiti i t. zv. barbiturnu kiselinu. Nju možemo smatrati, da je nastala od karbamida i nama poznate malonske kiseline ovako:

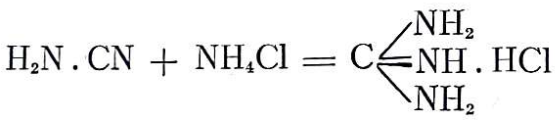


Zgodnim postupkom mogu se u tom spoju dva vodikova atoma iz preostatka malonske kiseline zamijeniti etilnim skupinama. To je učinio Emil Fischer i priredio poznato sredstvo za uspavanje. To sredstvo zove se veronal. Prema tome je veronal dietilbarbiturna kiselina i ima ovu strukturu:

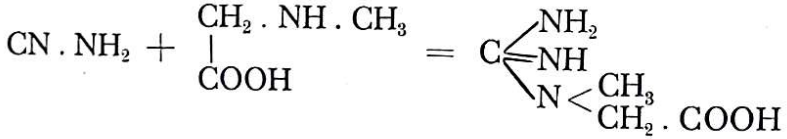


Kako smo već kod sulfonala govorili, hipnotsko utjecanje mnogih preparata zavisi od broja e t i l n i h skupina.

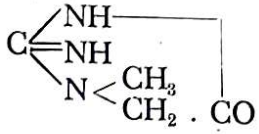
Zamislimo li sebi, da je u karbamidu kisikov atom zamijenjen dvovaljanom imidoskupinom (NH), to ćemo dobiti strukturu jednoga tijela od fiziološkoga značenja, koje se zove g u a n i d i n. Tu strukturu potvrđuje sinteza guanidina iz cijanamida i salmijaka u alkoholskoj otopini. Ona se vrši ovako:



Guanidin je znatan osobito kao sastavni dio jedne aminokiseline, što je dobivamo iz proteina i zove se a r g i n i n. O toj aminokiselini biće govora u biokemiji kod proteina. Dalje nalazi se guanidin kao komponenta dušikovih spojeva, koji su zastupani u čovječjim m i š i ć i m a. To je baza, koja se zove k r e a t i n, i može se prirediti iz cijanamida i metilglikokola ovako:



U čovječjoj m o k r a ć i javlja se jedan derivat toga spoja. Njegovu strukturu možemo predočiti gubitkom vode iz kreatina. To je k r e a t i n i n:



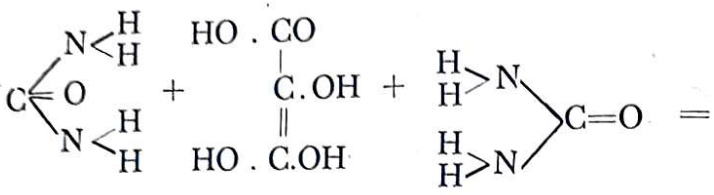
Kreatinin je n o r m a l n a sastojina mokraće, pa se zato o njemu govori u našoj kemijskoj analizi mokraće.

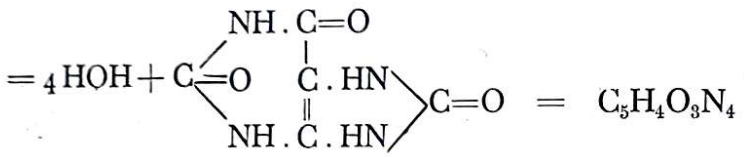
2. NAJZNATNIJE PURINSKE BAZE. Istakli smo, da je karbamid relativno prost dušikov spoj, što ga izlučuje čovječji organizam u mokraći. To će reći, organizam ga ne može više upotrebiti za svoje kemijske i energijske promjene. Mi smo istakli i to, da disimilacija komplikovanih dušikovih spojeva, u prvom redu proteina, vodi u čovječjem organizmu jamačno do anorganskih spojeva, ugljičnoga dioksida i amonijaka, a tek iz njih nastaje karbamid. Neke druge grupe životinja, u prvom redu g m a z o v i i p t i c e izlučuju iz svoga tijela kao produkat disimilacije dušikovih spojeva, mjesto karbamida, jedan komplikovaniji spoj, a ima ga u relativno malenoj količini i u našoj mokraći, a to je m o k r a ć n a k i s e l i n a (Acidum uricum = $C_5H_4O_3N_4$). Iz navedenoga razloga jesu ekskrementi gmazova, na pr. zmija, najzgodniji prirodni materijal za dobivanje mokraćne kiseline. Ona se nalazi u njima, kao i u čovječjoj mokraći, u obliku svojih soli, poglavito kao amonijeva sol ili a m o n i j e v u r a t. Dodamo li na pr. malo koncentrovanoj čovječjoj mokraći dovoljnu količinu koncentrovane solne kiseline, pa ostavimo mješavinu stajati neko vrijeme na hladnu mjestu, to ćemo konstatovati, da su se iz mokraće izlučili tamnosmeđi kristalići. Pod mikroskopom pokazuju oblike nalik na malene brusove. To su kristalići mokraćne kiseline.

Sama mokraćna kiselina i spojevi, koji stoje s njom u vezi, biće predmet posebnoga proučavanja u biokemiji, a jednako tako pozabavićemo se u našim analitskim vježbama i u našoj analizi mokraće kvalitativnim i kvantitativnim određivanjem mokraćne kiseline.

Na ovome mjestu prikazaćemo, u kakvoj je vezi mokraćna kiselina s karbamidom i kako je uspjelo Emilu F i s c h e r u da u organsku kemiju uvede grupu spojeva, što ih nazivamo p u r i n s k i m b a z a m a, koje se po svom sastavu donekle vežu za karbamid.

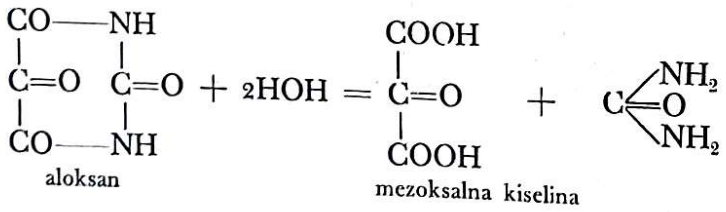
Teorijski možemo vezu između karbamida i mokraćne kiseline prikazati tako, da postanak mokraćne kiseline izvedemo iz h i p o t e t s k e trioksiakrilne kiseline i dviju molekula karbamida, i to ovako:





No taj je prikaz o postanju mokraćne kiseline sasvim teorijski! Mokraćna kiselina je kruto, uleđeno tijelo, koje se u vodi vrlo teško otapa. Stvara i monometalne i dimetalne soli. Dimetalnu sol smatramo n e u t r a l n o m soli (na pr. $Na_2C_5H_2O_3N_4$), a monometalne soli jesu k i s e l e soli (na pr. $NaC_5H_3O_3N_4$). Litijeva dimetalna sol ili litijev neutralni urat najlakše se topi u vodi. Zato se drži — a o tom smo već govorili i u anorganskoj kemiji — da litijeve soli mogu dovesti u otopljeno stanje onu mokraćnu kiselinu, koja se kod t. zv. uloga taloži u hrskavici zglobova.

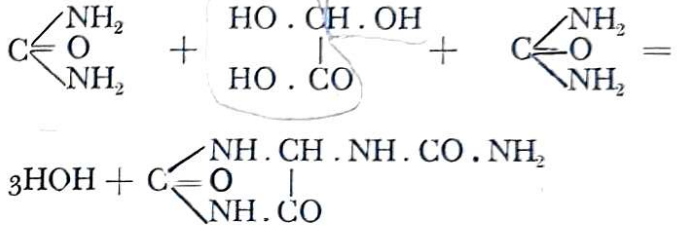
Da dobije pogled u strukturu te posebne kiseline, organska je kemija pošla takvim putem, da je ponajprije dokazala, da se oksidacijom mokraćne kiseline izvršenom klorom u octenoj kiselini dobiva produkat, imenom a l o k s a n i koji se može rastaviti u karbamid i mezoksalnu kiselinu. To razbiramo iz ovih strukturskih formula:



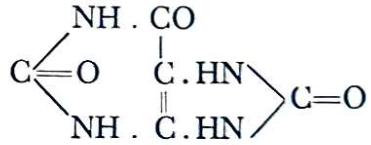
aloksan — mezoksalna kiselina

To će reći obrnuto, mezoksalna kiselina i karbamid stvaraju vodu i aloksan. U drugu ruku, može se mokraćna kiselina kalijevim permanganatom pretvoriti tako, da iz nje dobijemo

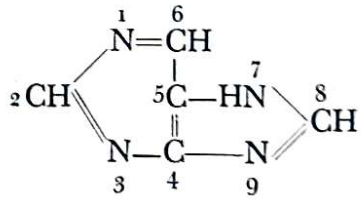
tijelo, koje se zove a l a n t o i n. To kruto tijelo možemo prirediti žarenjem karbamida s glioksilnom kiselinom prema ovim strukturskim formulama:



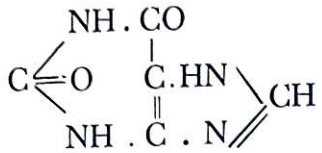
Iz toga razbiramo, da se u alantoinu nalaze dva preostatka karbamida. Zato možemo stvoriti zaključak, da se u strukturi mokraćne kiseline nalazi i aloksan i alantoin, i prema tome, da je njezina strukturska formula — kako je već teorijski izvedeno — ovakva:



Zasluga je Emila F i s c h e r a, da je sintetski priredio spoj, koji je nazvao p u r i n, štono ga prikazuje ova strukturska formula:



Pojedini dušikovi i ugljikovi atomi u tom spoju označeni su brojevima od 1—9. Sad je on dokazao, da je na pr., jedna baza, koja se nalazi također u našem tijelu i koja se zove k s a n t i n, dioksiderivat njegova umjetnoga produkta purina. Zato ksantin nazivamo 2—6 dioksipurin i dajemo mu ovu strukturu:



Naša mokraćna kiselina bila bi također jedan oksipurin, i to 2—6—8-trioksipurin. E. Fischer zaista je dokazao vezu između ksantina i mokraćne kiseline, pa poradi toga nazivamo ta dva tijela purinske baze. Tim bazama posvećuje posebnu pažnju fiziologija mijene tvari u čovječjem organizmu. Bazama ih zovemo poradi obilja amonijakova dušika u njihovoj strukturi.

No Emilu Fischeru je pošlo za rukom pokazati i to, da se na taj purin mogu da dovedu i neke biljne baze, poglavito teobromin ($C_7H_8O_2N_4$) i kofein ($C_8H_{10}O_2N_4$). Teobromin nalazi se u sjemenkama kakaovim, a kofein u zrnju kave, kao aktivna sastojina. Jednako tako nalazi se kofein i u čaju. Po svom kemijskom sastavu te dvije biljne baze, koje se drukčije vade iz spomenutoga bilja, jesu u izvjesnu odnosu prema ksantinu. Imamo li pred očima naprijed napisane brojeve, uz pojedine dušikove i ugljikove atome u purinu, to je teobromin 3—7-dimetilksantin, a kofein 1—3—7-trimetilksantin. To će reći, struktura je tih spojeva sasvim analogna životinjskoj purinskoj bazi ksantinu, samo što se u teobrominu nalaze mjesto dvaju vodikovih atoma metilne skupine, a jednako tako i u kofeinu mjesto triju vodikovih atoma. Organskoj kemiji je pošlo za rukom ta znatna prirodna tjelesa dovesti po njihovoj strukturi u vezu i svesti ih na posebno građeni purinski prsten.

PRSTENASTI ILI CIKLIČNI SPOJEVI

HIDROAROMATSKI UGLJIKOVODICI I SPOJEVI S NJIMA U VEZI.

1. HIDROCIKLIČNI UGLJIKOVODICI I NJIHOVI DERIVATI. Mi smo se već i među lančastim spojevima sastali i s takvima, u kojima su pojedini atomi u molekuli povezani tako, da čine zatvoreni lanac ili prsten. No to nijesu bile sistematske skupine spojeva, nego pojedini izuzetni slučajevi. Tako smo na pr. kod oksikiselina upoznali njihove intramolekulske anhidride, koje zovemo laktonima; oni imaju poseban laktonski, prstenasti vez. Još smo upoznali kod pripreme polipeptida, koji i kraj vrlo velike molekule imadu lančastu strukturu, intermedijske produkte ciklične strukture, t. zv. diketopiperazine, a u posljednjem poglavlju smo vidjeli, da i purinske baze imaju također prstenastu ili cikličnu strukturu.

Sada prelazimo na sistematsko proučavanje pojedinih skupina takvih spojeva, u kojim skupinama imaju svi članovi prstenastu ili cikličnu strukturu.

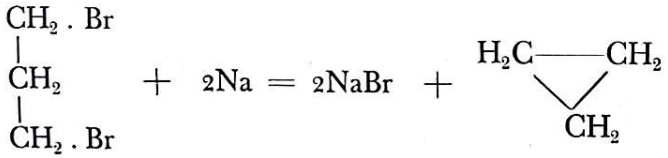
Cikličnih spojeva ima vrlo veliko mnoštvo. Samo aromatski spojevi, brojem svojim, nadmašuju mnogo sve lančaste spojeve! Zato treba kod promatranja cikličnih spojeva ići određenim redom, da nam slika o tim spojevima bude, koliko to može da bude, što preglednija. Zato dijelimo sve ciklične spojeve u dvije glavne skupine. U prvoj nalaze se u ciklusu samo ugljikovi atomi, pa ih zato možemo nazvati karbociklični ili homociklični spojevi. U drugoj skupini nalaze se spojevi, gdje se uz ugljikove atome u molekuli nalaze još i atomi nekih drugih elemenata, kao dušika, kisika i sumpora. Te spojeve

nazivamo zato heterociklični. Jedni i drugi od tih spojeva mogu imati u svojoj strukturi samo jedan, ali i više prstenova. Zato govorimo o monocikličnim i o policikličnim spojevima.

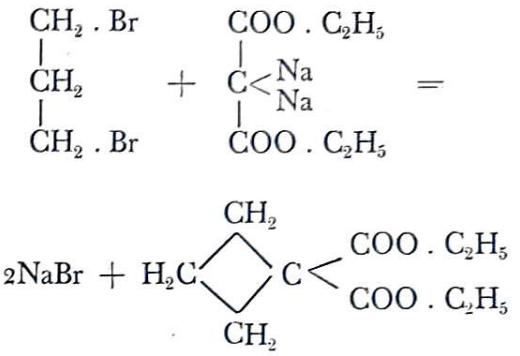
Same karbocikličke spojeve možemo opet podijeliti u dvije skupine. U prvu, manju, koja čini prijelaz k velikoj i najznatnijoj grupi karbocikličnih spojeva i u koju pripadaju t. zv. hidrociklični spojevi i u drugu, najznatniju, a to su aromatski spojevi.

Prema tome govorićemo najprije o hidrocikličnim ili hidroaromatskim spojevima, i to najprije o ugljikovodicima. Takvi ugljikovodici imaju zajedničku općenu formulu $C_n H_{2n}$. Tu općenu formulu imaju — kako nam je već poznato — i nezasićeni ugljikovodici etilenskoga reda. No ugljikovodici, o kojima sada govorimo, ne pokazuju nama poznate znakove nezasićenosti. Budući da se neki od njih nalaze gotovi u prirodi, i to u kavkaskoj nafti, nazivamo obično te ugljikovodike još i naftenima.

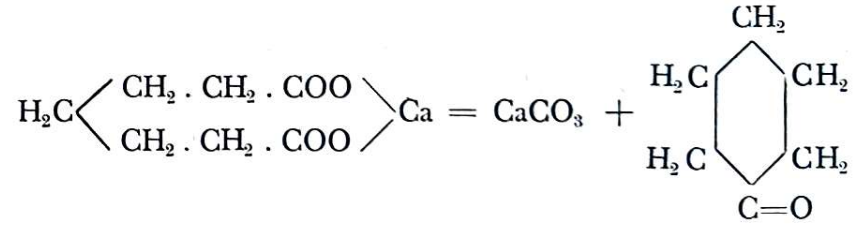
Najniži član hidrocikličnih ugljikovodika ima u sebi tri ugljikova atoma, pa mu je zato formula C_3H_6. Mi ga možemo prirediti na pr. tako, da na propilenski bromid utječemo elementarnim natrijem prema jednadžbi:



Vidimo, da u tom ugljikovodiku imamo tri metilenske skupine povezane po ugljikovim atomima u jedan ciklus. Zato taj ugljikovodik nazivamo trimetilen. On je plin, koji se može stlačiti u tekućinu. Da to nije nezasićen ugljikovodik dokazujemo time, što ne adira onako lako elementarni brom, kako nam je to poznato za ugljikovodike etilenskoga i acetilenskoga reda. Cikličnu strukturu narednoga ugljikovodika (C_4H_8) možemo provjeriti sintezom preko natrijeva spoja estera malonske kiseline. Ta sinteza vrši se ovako:



U čistu stanju sam tetrametilen nije poznat! Zato ne dobijemo time odmah sam cikličan ugljikovodik, nego jedan derivat tetrametilena. U čistu stanju nije stabilan. Puno stabilniji jesu hidrociklični spojevi s 5 dotično sa 6 ugljikovih atoma u molekuli. Onaj sa 6 ugljikovih atoma ujedno je glavni reprezentant tih ugljikovodika, a i najznatniji, jer je upravo on sastavina pomenutoga kavkaskoga petroleja. Ima nekoliko imena, koja su u vezi s njegovom strukturom. Tako ga zovemo heksametilen, jer ima 6 metilenskih skupina. Zatim cikloheksan, jer se može dokazati, da je u vezi s masnim spojevima sa 6 ugljikovih atoma u molekuli. Napokon zovemo ga i heksahidrobenzol, jer ga možemo prirediti i iz glavnoga aromatskog ugljikovodika, benzola (C_6H_6). Priredba heksametilena iz masnih spojeva može se na pr. realizovati preko kalcijeve soli pimelinske kiseline. Žarenjem te soli dobivamo ovakve produkte:



t. j. kalcijev karbonat i spoj, koji na jednom ugljiku mjesto dvaju vodikovih atoma u heksametilenu ima dvostruko vezani kisik. Zato ga i zovemo ketoheksametilen. Razumije se, da redukcijom toga spoja možemo doći do heksametilena.

Iz benzola može se prirediti heksametilen ili heksahidrobenzol (C_6H_{12}) hidrovanjem. To se hidrovanje može sprovesti i kod drugih aromatskih ugljikovodika i njihovih derivata. Samo zato treba pronaći zgodne prilike. Tako se benzol može hidrovati vodikom uz praškasti nikalj kao katalizator, što ga po Sabatieru priređujemo u katalitične svrhe iz nikaljnoga oksida (NiO). Kod toga se vrši ovaj reverzibilski proces:

$$C_6H_{12} \underset{100^0}{\overset{300^0}{\rightleftarrows}} C_6H_6 + 3H_2$$

To će reći, kod temperature od 300° otpušta heksametilen elementarni vodik i prelazi u benzol, a u prisustvu elementarnoga vodika kod 100° uz nikalj kao katalizator možemo benzol hidrovanjem pretvoriti u heksametilen.

Karakteristična svojstva heksametilena možemo porediti s nekim ugljikovodicima s jednakim brojem ugljikovih atoma u molekuli, i to, prema ovoj tabeli:

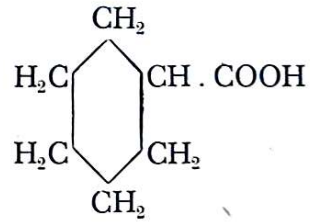
Ime	formula	spec. tež.	vrelište
Heksan	C_6H_{14}	0,650	68,9°
Heksilen	C_6H_{12}	0,683	68°
Heksametilen	C_6H_{12}	0,7934	80°
Benzol	C_6H_6	0,874	80,4°

Razbiramo da je heksametilen tekućina, koja ima gotovo jednako vrelište s benzolom, a i ledišta su im blizu. Heksametilen se smrzava kod +6,4°, a benzol kod +5,4°. No od benzola razlikuje se time, što se ne da niti nitrovati, niti sulfonovati, što je osobito karakteristično za benzol i ostale aromatske ugljikovodike. Utjecajem klora može se izvršiti supstitucija vodika, na pr. nastaje C_6H_{11}. Cl, no taj klor ne da se lako zamijeniti hidroksilnom skupinom, kako se to dešava kod halogenih derivata zasićenih masnih ugljikovodika. Od nezasićenoga masnog ugljikovodika jednake formule razlikuje se po tome, što ne pokazuje niti jedne od nama poznatih reakcija na dvostruki

vez. Imajući to na umu uz metode sinteze toga spoja, ne preostaje drugo, nego da heksametilenu dademo cikličnu strukturu, gdje je između pojedinih ugljikovih atoma jednostruki vez, koji se relativno lako može razvezati; zbog toga prijeći će heksametilen u zasićeni mastan spoj, kako se to zaista može i realizovati.

Od derivata heksametilena možemo spomenuti njegov hidroksilni derivat (C_6H_{11} . OH), koji nazivamo heksahidrofenol, i to zato, što ga možemo prirediti, kako je naprijed prikazano iz fenola (C_6H_5 . OH) tako, da pare fenola struje preko nikaljnoga praha uz dodatak elementarnoga vodika. To je tekućina, koja vrije kod 160,5°. Dalje možemo spomenuti, da uspijeva zamijeniti pače 6 vodikovih atoma u heksametilenu hidroksilnom skupinom. Zbrojimo li ugljikove, vodikove i kisikove atome u tom spoju dobićemo empirijsku formulu $C_6H_{12}O_6$. Kako iz te formule razbiramo, takvo tijelo se po formuli slaže sa sladorima. Zove se inozit i zaista ima sladak ukus! Nalazi se u bilju, ali i u životinjskom organizmu, na pr. u našem mozgu. Poradi empirijske formule i slatka ukusa uvrštavali su inozit prije među sladore, no poslije je dokazano, da je to heksahidroksilni derivat heksametilena, t. j. $C_6H_6(OH)_6$.

Naposljetku možemo spomenuti, da opstoje i hidroaromatske kiseline. Tako na pr. heksahidrobenzojeva kiselina (C_6H_{11} . COOH) ima ovu strukturu:



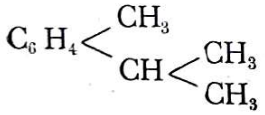
No ona nije nalik po svojim svojstvima na benzojevu kiselinu (C_6H_5 . COOH), iz koje je hidrovanjem možemo prirediti, nego većma, na pr. po mirisu, na zasićenu kiselinu sa 6 ugljikovih atoma u molekuli, a to je kapronska kiselina C_5H_{11} . COOH.

Iz svega toga izlazi, da hidrociklični ugljikovodici i njihovi derivati jesu na granici između masnih i aromatskih spojeva.

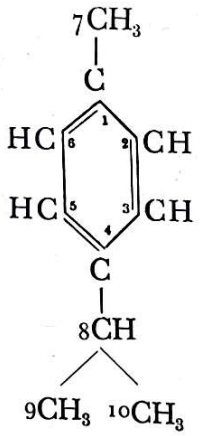
2. TERPENI I KAMFORI. To su produkti biljnih organizama i od vrlo su znatne medicinske i tehničke vrijednosti. Pogotovu ako se k tim spojevima pribroje još i **p o l i t e r p e n i**, među koje pripada **k a u č u k**, jedan prirodan biljni produkat, što u savremenoj tehnici zauzima suvereno mjesto. Zbog toga je i kemija tih spojeva vrlo znatna, to više, što se nastoji o tom — a to je danas donekle i oživotvoreno — da se namjesto prirodnoga kamfora i prirodnoga kaučuka stave u promet umjetno izgrađena tjelesa jednakih svojstava.

Mi se u uskom opsegu naše organske kemije ne možemo upuštati u detalje, do kojih je došla kemija nakon 100 i više godina, što se zanima tim znatnim tjelesima. Pokušaćemo kratko i pregledno dovesti navedene spojeve, na osnovi njihove strukture, u vezu s ostalim cikličnim spojevima; vidjećemo, da se ta tjelesa mogu donekle unijeti među prave hidrociklične i prave aromatske spojeve. Da to razberemo počećemo postepeno ovako.

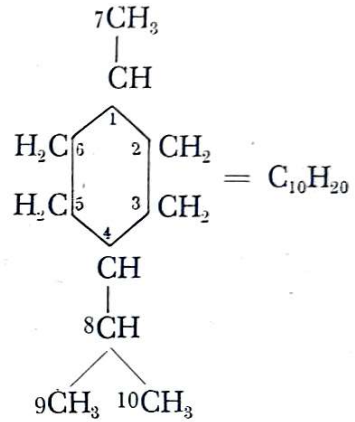
Čuli smo, da nafteni imaju općenu formulu C_nH_{2n}. Čuli smo i to, da ih možemo prirediti hidrovanjem aromatskih ugljikovodika. Jednako onako, kao što priređujemo hidrovanjem benzola heksametilen, tako možemo hidrovanjem jednoga benzolova homologa, koji se zove **c i m o l** prirediti hidroaromatski ugljikovodik formule $C_{10}H_{20}$. Tom umjetnom produktu dano je ime **m e n t a n**. Struktura cimolova je ova, prema sastavu



:



Iz te strukture razbiramo, da je cimol jedan aromatski ugljikovodik, koji se razlikuje od benzola time, da su dva vodikova atoma u benzolu zamijenjena alkilskim radikalima; i to jedan s metilnim radikalom, a drugi s izopropilnim. Hidrovanjem cimola razvezaće se dvostruke veze i ući će daljni vodikovi atomi u molekulu. Pa će prema tome struktura toga umjetnog produkta, hidrocikličnoga ugljikovodika mentana biti prikazana ovako:



$= C_{10}H_{20}$

Sam mentan je tekućina, koja vrije kod 168°. U cimolu, a jednako tako u mentanu možemo pojedine ugljikove atome označiti brojevima, kako to vidimo naprijed na jednoj i na drugoj strukturi. Sada dakako možemo i od cimola i od mentana priređivati pojedine derivate. Cimolovi derivati pripadaju u aromatsku kemiju, a mentanovi derivati u hidroaromatsku. No već ovdje možemo spomenuti, da se hidroksilni derivat cimola i to onaj, gdje hidroksilna skupina dolazi na mjestu 3 zove **t i m o l**, i poznato je antiseptično sredstvo. Pomenućemo pak to zato, što i od mentana ima analogni hidroksilni derivat, t. j. da i on ima hidroksilnu skupinu na broju 3, a također je poznat kao jedno prirodno tijelo, koje služi u mnoge antiseptične svrhe. To je **m e n t o l**, glavna sastojina metvičina ulja (Oleum menthae) Čisti mentol su iglice, ugodna mirisa, ne tope se uvodi, ali se tope u alkoholu. Talište im je kod +43° C. Prema tome je empirijska formula mentola $C_{10}H_{19}.OH$.

Sada dalje lako možemo zamisliti, da se u mentanu mogu zamijeniti i dva vodikova atoma hidroksilnim skupinama. Dobićemo tijelo empirijske formule $C_{10}H_{18}(OH)_2$, a to se tijelo zove

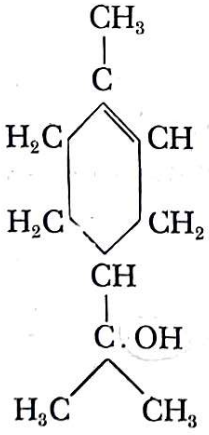
terpin. Za naše razlaganje od osobite je vrijednosti, da terpinov hidrat može lako postati iz terpentinskoga ulja, ako se to ulje ostavi na uzduhu u niskim zdjelicama, uz dodatak razrijeđene dušične kiseline i etilnog alkohola.

U terpentinskom ulju nalaze se terpeni, t. j. ugljikovodici, kojima je empirijska formula $C_{10}H_{16}$. Terpentinsko ulje dobiva se tako, da se dijelovi izvjesnoga bilja, u prvom redu nekih vrsta crnogorice, podvrgnu destilaciji vodenom parom Dobije se destilat, koji se sastoji od dva tekuća sloja. Donji je vodeni sloj, a gornji je terpentinsko ulje.

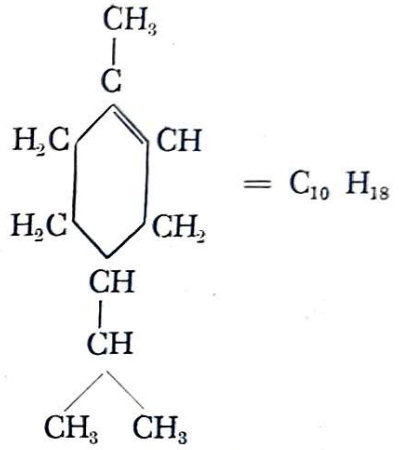
Terpeni dakle imaju empirijsku formulu $(C_{10}H_{16})$, prema kojoj su za 4 vodikova atoma siromašniji od našega mentana. Budući da iz terpentinskoga ulja nastaje terpinov hidrat, to sebi njegov postanak zamišljamo tako, da $C_{10}H_{16}$ prima 3 molekule vode i prelazi u terpinov hidrat ovoga sastava:

$$C_{10}H_{18}(OH)_2 \,.\, H_2O$$

Terpin i terpinov hidrat jesu dakle hidrati mentana, a kako vidimo stoje u vezi s terpenima. Iz toga zaključujemo, da struktura terpena $(C_{10}H_{16})$ treba da bude blizu samoj strukturi mentana, i to jamačno trebaju u tu strukturu da dođu poradi manjega broja vodikovih atoma dvostruke veze! Da je tome tako, možemo zaključiti postepeno ovako. Iz terpinova hidrata protresanjem sa sumpornom kiselinom možemo načiniti tijelo, koje ima niže navedenu strukturu i ime terpineol:

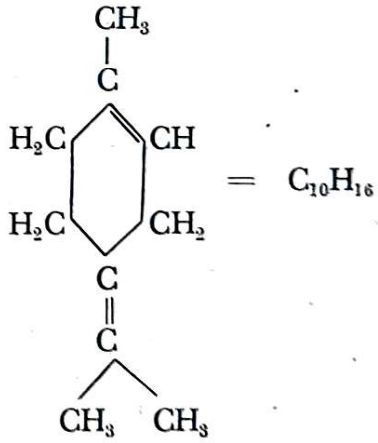


Terpineol je kruto tijelo, koje ima talište kod 35° C, vrelište kod 218°. Terpineol i terpinov hidrat prelaze lako jedan u drugi, no za nas je osobito znatno, da je terpineol hidroksilni derivat ugljikovodika, koji je analogno građen mentanu, ali ima 2 vodikova atoma manje i poradi toga sadrži u sebi jedan dvostruki vez. Taj se ugljikovodik zove menten $(C_{10}H_{18})$ i daju mu prema terpineolu ovu strukturu:



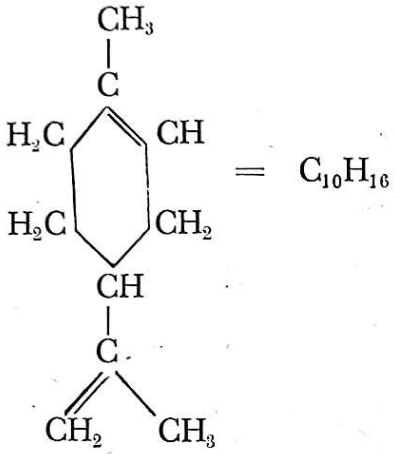
$= C_{10}H_{18}$

Prema tome taj ugljikovodik, po empirijskoj formuli, je samo za 2 vodikova atoma bogatiji od terpena $(C_{10}H_{16})$. No to nije sve! Kuhamo li naime terpineol s otopinom oksalne kiseline, to će on izgubiti jednu molekulu vode i prijeći će u ugljikovodik empirijske formule $C_{10}H_{16}$. Prema položaju hidroksilne skupine u terpineolu izlazi, da je strukturska formula toga ugljikovodika ovakva:



$= C_{10}H_{16}$

Taj se ugljikovodik zove terpinolen i izomeran je s ugljikovodikom, koji se može izlučiti iz mnogih prirodnih etarskih ulja iz izvjesnih vrsta terpentinskoga ulja. Na osnovi proučavanja toga prirodnog produkta došlo se do zaključka, da je u njemu dvostruki vez na drugome mjestu, negoli u terpinolenu i da se zato ta struktura može prikazati ovako:



$= C_{10}H_{16}$

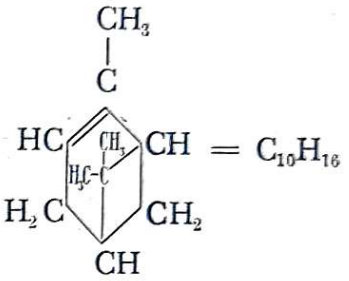
Taj je tekući ugljikovodik, empirijske formule $C_{10}H_{16}$, nazvan limonen. On je optički aktivan. Njegova racemična smjesa nalazi se također u terpentinskom ulju i ima ime dipenten. Limonen miriše po četrunu.

Tako smo postepeno od mentana ($C_{10}H_{20}$) došli do strukture ugljikovodikâ ($C_{10}H_{16}$), koji se zaista nalaze u terpentinskom ulju, pa su prema tome predstavnici terpenâ.

Kako vidimo, ti terpeni nemaju ni potpuno hidrocikličnu strukturu ni potpuno aromatsku. Na osnovi adicije broma možemo saznati, da imaju u sebi dva dvostruka veza, jer stvaraju adicijom lijepo uleđene tetrabromide. Od samih tih ugljikovodika odvode se hidroksilni i ketonski derivati, koji su također rašireni u etarskim uljima.

Proučavajući svestrano pojedine prirodne terpene empirijske formule $C_{10}H_{16}$, konstatovalo se na osnovi adicije broma, da ima i takvih, u kojima se nalazi kod jednake empirijske formule samo jedan dvostruki vez. Takvi terpeni čine glavnu sastojinu terpentinskoga ulja! Jedan od njih, s vrelištem kod

156°, zastupan je relativno u najvećoj količini. Optički je aktivan i nazivaju ga pinen. U nastojanju, da se tome terpenu odredi struktura, došlo se do zaključka, da se u njemu nalazi izopropilni radikal vezan na ovaj način:



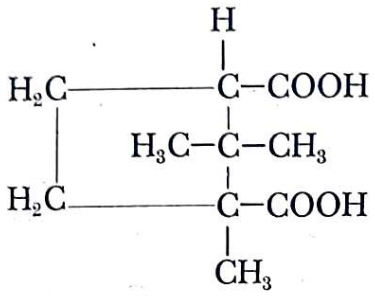
$= C_{10}H_{16}$

Ovakav sastavljeni prsten nazvan je po pinenu pinanskom strukturom. Sam tekući pinen ima između ostalih svojstava još poglavito i to, da uvođenjem para klorovodika (HCl) u nj dobijemo kruto tijelo, koje je po mirisu nalik na kamfor i ima ovaj empirijski sastav: $C_{10}H_{16}.HCl$. To tijelo nazivaju umjetni kamfor!

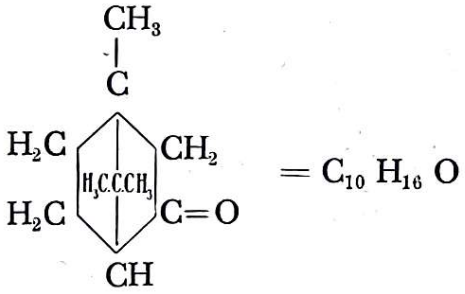
Običan prirodni kamfor, što ga zovu još i japanski kamfor, ima empirijsku formulu $C_{10}H_{16}O$. Njega vade iz drveta i iz lišća kamfornjaka tako, da ih destiluju vodenom parom. On je prosvitna, kristalinska masa, posebna mirisa i relativno visokoga parnoga tlaka. Premda se tali tek kod 178,7°, a vrije istom kod 209,1° ipak on brzo hlapi u uzduhu. Saspemo li zato u prašak smrvljeni kamfor na mirnu površinu vode, to zrnca, koja drukčije plivaju na vodi, neće mirovati, nego će na sve strane poskakivati po površini vode kao roj mušica na suncu. Razlog je toj pojavi jamačno udaranje slobodnih parnih molekula kamfora o krute njegove čestice.

Mnogo je kemijskoga istraživanja utrošeno u to, da se objasni struktura kamfora. Po svojoj empirijskoj formuli ($C_{10}H_{16}O$) stoji kamfor vrlo blizu terpenima. Pokušaji s adicijom broma iznose na vidjelo, da u kamforu nema dvostrukih veza. Zato se došlo do zaključka, da njegova struktura nije blizu ni dipentenskoj ni pinanskoj strukturi. Zgodnim oksidacijskim procesima može se iz kamfora prirediti kamforna

kiselina. Proučavajući pobliže tu dvobazičnu kiselinu došlo se do zaključka, da je njezina struktura ovakva:

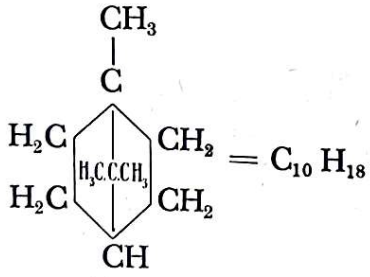


Odatle trebao je samo jedan korak, da se na osnovi toga, što je kisikov atom u kamforu ($C_{10}H_{16}O$) ketonskoga karaktera, zaključi, da je jamačno struktura običnoga kamfora ova:



$= C_{10}H_{16}O$

Iz toga izlazi, da bi ugljikovodik, koji odgovara kamforu trebao da ima empirijsku formulu $C_{10}H_{18}$ pa da bi trebao da ima kamforu analognu i zato nazvanu kamfansku strukturu. Taj ugljikovodik kamfanske strukture bio bi ovakav:



$= C_{10}H_{18}$

Iz svega toga razbiramo jasno, da se i kamfori po svojoj strukturi prislanjaju na hidrociklične spojeve!

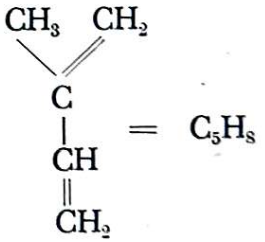
Osim običnoga japanskog kamfora poznat je i kamfor borneol. On se može prirediti redukcijom japanskoga kamfora prema jednadžbi:

$$C_9H_{16}.CO + 2\,H = C_9H_{16}.CHOH$$

Prema tome danas je kemijska struktura kamfora objašnjena, što više, pošla je za rukom potpuno i sinteza kamforne kiseline.

Napokon — kako smo već istakli — običajemo u organskoj kemiji k terpenima i kamforima priključiti još i kaučuk. Njega ubrajamo među politerpene i dajemo mu empirijsku formulu $(C_5H_8).n$. Sam prirodni kaučuk dobivaju iz različnoga tropskoga bilja. Od toga bilja je najznatnija Hevea brasiliensis. Iz ureza u stablo te biljke curi mliječan sok, koji dodatkom octene kiseline koaguliše. Taj koagulum se valjcima razvlači u kožne ploče. To je sirovi prirodni kaučuk. Da se može upotrebiti u najrazličitije svrhe treba ga vulkanizovati. To se radi zagrijavanjem sa sumporom ili još bolje sa sumpornim kloridom (S_2Cl_2). Poveća li se količina sumpora u kaučuku, prelazi on u krutu masu, poznatu pod imenom ebonit.

Kod kemijskog istraživanja kaučuka pokazalo se, da se on otapa u kloroformu, i da se istraživanjem te kloroformove otopine može kaučuk razlučiti u ugljikovodik izopren (C_5H_8). Mi smo taj ugljikovodik već upoznali kod nezasićenih ugljikovodika acetilenskoga reda. Njegova je struktura ovakva:



$= C_5H_8$

Već kod tih ugljikovodika mi smo istakli, da imaju jedno karakteristično svojstvo od osobite vrijednosti, a to je sposobnost, da stvaraju polimerne produkte. Upravo zato do-

šao je istraživač kaučuka, H a r r i e s, do zaključka, da je kaučuk izoprenov polimer. Na osnovi te ideje, on je pokušao, a i drugi istraživači, načiniti sintetski kaučuk iz izoprena. To im je zaista i uspjelo. Samo, što umjetni produkat ne odgovara po svojim f i z i č k i m kvalitetama, t. j. po elastičnosti, čvrstoći itd., prirodnomu. Na osnovi röntgenospektroskopskoga istraživanja došlo se do zaključka, da su čestice u prirodnom kaučuku zbog prirodnoga tijeka postanja pravilno nanizane, dok su u umjetnom produktu nepravilno porazbacane. Upravo tako, kako je to na osnovi istoga postupka konstatovano kod prirodne i umjetne svile. Zato je tendencija moderne tehnike, da i s obzirom na to dostigne prirodu, t. j. da konstruiše aparate, kojima će se moći čestice umjetnoga kaučuka i umjetne svile kod njihova postanja onako pravilno nanizati, kako su nanizane i u prirodnim produktima.

AROMATSKI SPOJEVI.

1. AROMATSKI UGLJIKOVODICI I NJIHOVI HALOGENI, NITRO- I SULFONSKI MONODERIVATI. Kao što lančaste spojeve zovemo zato m a s n i spojevi, jer među nje brojimo i prirodne masti, tako najznatnije ciklične spojeve nazivamo a r o m a t s k i zato, što nekoji prirodni produkti, kao na pr. ulje gorkih badema, vanilija, različne smole i etarska ulja imaju karakterističnu aromu. Ujedno su to spojevi, koji su na osnovi svoje strukture uvršteni u takvu grupu cikličnih spojeva, u kojoj mnogi prirodni i umjetni članovi imaju zajedničku strukturnu jezgru, što je zovemo b e n z o l o v p r s t e n. Ime aromatski spojevi prema tome većma je spoljašnja i historijska oznaka za sve ciklične spojeve s benzolovom jezgrom!

Prema tome je osnovni aromatski ugljikovodik b e n z o l (C_6H_6). Čitava zgrada aromatske kemije počiva na tom osnovnom ugljikovodiku, kao što masni spojevi počivaju na m e t a n u (CH_4). Odmah ćemo ovdje istaći, da je broj aromatskih spojeva mnogo veći od broja masnih spojeva. Velika organska kemijska industrija boja i farmaceutskih pripravaka proizvodi najvećim dijelom aromatske spojeve!

Na benzol (C_6H_6) naslanjaju se njegovi homolozi. I u tom homolognom nizu razlikuje se jednako kao i u homolognom nizu zasićenih masnih ugljikovodika naredni član od prethašnjega za jedan ugljikov atom i dva vodikova atoma. Samo što držimo, da je i struktura homologa benzolovih takva, da se oni mogu smatrati benzolovim derivatima, koji su zadržali u sebi potpunu benzolovu jezgru.

Benzol i njegove homologe možemo dobiti iz prirodnih produkata. Tako na pr. sam benzol iz benzojeve kiseline, što je vadimo iz jedne smole nazvane benzoe. Toluol iz balzama, cimol iz kumina itd. No glavna sirovina, iz koje vade benzol i njegove homologe, a osim toga još i mnoge njihove derivate,

jeste katran, što nastaje suhom destilacijom kamenoga uglja, kod pripreme rasvjetnoga plina i koksa. Taj katran je prema tome osnovna sirovina, za koju je vezana čitava aromatska kemija, sa svim svojim velikim uspjesima u području pripreme umjetnih boja, lijekova i ostalih pripravaka.

Benzol je otkriven još na početku prošloga stoljeća, a otkrio ga je znameniti fizičar Faraday. U ono vrijeme (god. 1825.) već su pripremali u Londonu prilično primitivan plin za rasvjetu destilacijom kamenog uglja. Taj se transportovao u pojedine kuće u kovnim bačvama. Pokazalo se, da se taj plin stajanjem u tim bačvama kvario, t. j. dijelom se pretvorio u tekućinu. Faraday je istraživao tu tekućinu i izolovao iz nje benzol, kojemu je tačno odredio nama već poznatu specifičnu težinu, vrelište i ledište. To njegovo otkriće nije još tada moglo biti od značenja za kemijsku nauku! Tek sredinom prošloga stoljeća, kada je berlinski kemičar A. W. Hofmann otkrio ponovo benzol u katranu, postepeno je i polako došao taj izlazni aromatski ugljikovodik do onoga značenja u čistoj i primijenjenoj kemiji, što ga ima danas.

Pitamo li se, kako nastaje benzol kod suhe destilacije kamenoga uglja, to možemo eksperimentski dokazati, da u užarenim cijevima prelazi acetilen u benzol i obrnuto prema ovakvu reverzibilskom procesu:

$$3\ C_2H_2 \rightleftarrows C_6H_6$$

Sam katran najvećim dijelom nastaje iz biljnih smola, što su zaostale u uglju. Da se pojedine komponente odijele iz katrana, to ga podvrgavaju — obično u posebnim velikim tvornicama — frakcionovanoj destilaciji. Ostatak u velikim kotlovima, iz kojih se destiluje, crna je masa, koja služi bilo za pripremu asfalta, bilo za pripremu briketa. Frakcije te destilacije jesu:

1. Do 170° zove se lako ulje.
2. Od 170—230° zove se karbolno ulje.
3. Od 230—270° zove se kreozotno ulje.
4. Nad 270° je antracensko ulje.

U laku ulju nalaze se benzol i njegovi homolozi, koji idu ovim redom:

Ime	formula	vrelište	spec. tež.
Benzol	C_6H_6	80,4°	0,874
Toluol	$C_6H_5 . CH_3$	110°	0,869
Ksilol	$C_6H_4(CH_3)_2$	139°	0,881
Mezitilen	$C_6H_3(CH_3)_3$	164°	0,865
Etilbenzol	$C_6H_5 . C_2H_5$	136°	0,883
Kumol	$C_6H_5 . CH(CH_3)_2$	153°	0,866
Cimol	$CH_3 . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$	175°	0,856

To je homologan niz aromatskih ugljikovodika! Osim iz katrana, koji je glavno vrelo za dobivanje benzola i njegovih homologa u tehničke svrhe, mogu se aromatski ugljikovodici prirediti i drugim sintetskim metodama. Tako smo već čuli, da benzol možemo dobiti iz heksametilena, koji se nalazi u kavkaskom petroleju. Dalje smo čuli, da ga možemo prirediti i iz nezasićenoga masnog ugljikovodika acetilena (C_2H_2). Sad ćemo pak spomenuti, da možemo aromatske ugljikovodike prirediti i iz nekih drugih masnih spojeva. Utječemo li na pr. koncentrovanom sumpornom kiselinom na aceton, to će uz zgodne uvjete poći za rukom iz tri molekule acetona ($CH_3 . CO . CH_3$) oduzeti tri molekule vode, pa će iz acetona nastati mezitilen: $C_6H_3(CH_3)_3$.

Aromatske ugljikovodike možemo prirediti i iz aromatskih spojeva. Tako na pr. sam benzol možemo dobiti iz natrijeve soli benzojeve kiseline suhom destilacijom s natrijevom lužinom. Proces je ovaj:

$$C_6H_5 . COONa + NaOH = Na_2CO_3 + C_6H_6$$

Iz samoga benzola možemo prirediti njegove homologe na pr. Friedel-Craftovom sintezom tako, da na benzol utječemo halogenim derivatima zasićenih masnih ugljikovodika uz aluminijev klorid ($AlCl_3$) kao katalizator. Kod toga nastaju smjese od nekoliko homologa, pa ih onda treba odijeliti frakcionovanom destilacijom. Reakcija je u principu ovakva:

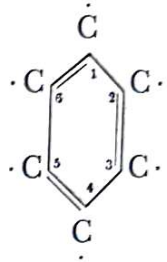
$$C_6H_6 + CH_3 . Cl = HCl + C_6H_5 . CH_3$$

Tako smo upoznali neke od najobičnijih sintetskih metoda za pripremu benzola i njegovih homologa.

Proučavajući karakteristična svojstva aromatskih ugljikovodika, došlo se do općenitih njihovih kemijskih svojstava, po kojima se oni razlikuju od masnih ili lančastih ugljikovodika. Tu se ističe u prvome redu pojava, da aromatski ugljikovodici rado stupaju u reakciju s koncentrovanom dušičnom i sumpornom kiselinom. Oni se za razliku od masnih ugljikovodika mogu lako nitrovati i sulfonovati. Kao rezultat takvih operacija stvaraju se aromatski nitrospojevi i aromatske sulfonske kiseline. Te ćemo spojeve, i to najprije monoderivate, naskoro upoznati. Dalje halogeni derivati aromatskih ugljikovodika ne nastaju onako lako i prosto, kao kod masnih ugljikovodika i nemaju onu znatnu ulogu u sintetskoj aromatskoj kemiji, što je imaju halogeni derivati u sintetskoj alifatskoj kemiji. Napokon, kod aromatskih ugljikovodika opstoji razlika između benzola i njegovih homologa u tome, što su u benzolu svi vodikovi atomi potpuno ravnopravni i stabilni spram oksidacijskih sredstava. Naprotiv, kod homologa razlikujemo takve vodikove atome, koji se relativno lako mogu oksidovati i opet takve, koji su relativno stabilni. Zato benzolove homologe smatramo derivatima benzola, koji su nastali izmjenom vodikovih atoma alkilskim radikalima! Iz toga zaključujemo, da oni imaju jednaku jezgru kao i benzol, a za tu jezgru, da su privezane alkilske skupine, koje se vrlo lako mijenjaju utjecajem oksidacijskih sredstava, na pr. klora (Cl_2) u vodenoj otopini. Poradi toga govorimo o benzolovoj jezgri i o skupinama vezanima za tu jezgru, o skupinama sa strane!

Nastaje pitanje, kako mi sebi zamišljamo strukturu benzolove jezgre?

Još sredinom prošloga stoljeća, kad su tek počeli pisati strukturske formule u organskoj kemiji, došao je njemački kemičar Kekulé do spoznaje o benzolovoj jezgri, kojom se uglavnom još i danas služimo kod pisanja strukturskih formula aromatskih spojeva. Prema toj predodžbi benzolova je jezgra ovakva:



Takva benzolova struktura treba dakako da bude u saglasju s eksperimentskim činjenicama. Kod toga su od vrijednosti osobito ove:

1. Da kod benzola (C_6H_6) nema izomernih monoderivata; to će reći, da su svi vodikovi atomi, njih šest na broju, jednako vezani za ugljikove atome tako, da su u svakom pogledu potpuno ravnopravni.

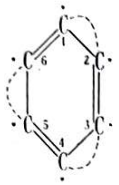
2. Diderivati se javljaju u tri izomerna oblika, i to kao orto- (1, 2), zatim kao meta- (1, 3) i kao para- (1, 4) derivati.

3. Da benzol ne pokazuje svojstava nezasićenih ugljikovodika, t. j. da u njegovoj strukturi ne nastupaju dvostruke veze u onakvom smislu, kako smo ih upoznali kod nezasićenih spojeva.

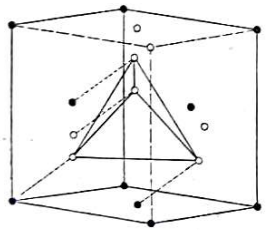
Imajući u vidu te činjenice, kao i ostala svojstva aromatskih spojeva, dolazimo do zaključka da Kekuléova struktura benzola ne odgovara idealno poznatim činjenicama. Pogledamo li je dobro, to ćemo vidjeti, da bi diderivati orto-položaja trebali upravo da opstoje u dvije modifikacije. Orto-položaj nije samo 1, 2, nego je orto-položaj i 2, 3. U prvom slučaju povezani su ugljikovi atomi s jednom, a u drugom slučaju s dvije valencije. Zato se našlo kemičara, koji su nastojali sintetskim putem načiniti dvije modifikacije derivata benzolovih u orto-položaju. No to im nije uspjelo!

Usprkos svega toga, Kekuléova struktura održala se sve do danas. I to zato, što je ona poglavito u saglasju sa činjenicom, da je za svaki ugljikov atom, prema njegovoj četvorovaljanosti, ipak vezan samo jedan vodikov atom. Što se tiče orto-položaja, to mu je donekle doskočio Thiele, svojom idejom o sporednim

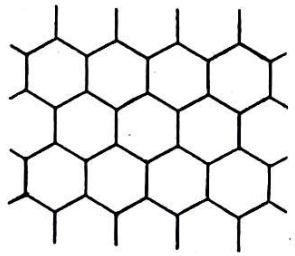
valencijama ili nuzvalencijama. Njegova je slika o benzolovoj jezgri ovakva:



Crticama su ovdje označene nuzvalencije, pa bi tako bili donekle svi orto-položaji jednakopravni. Napokon ćemo još spomenuti, da je Kekulé-Thieleova predodžba o benzolovoj jezgri našla izvjesnu potvrdu istraživanjem grafita röntgenospektroskopski. Već smo u anorganskoj kemiji govorili, kako je röntgenospektroskopija dijamanta i grafita dovela do konstatacije, da su u dijamantu ugljikovi atomi drugojačije poređani, negoli u grafitu. Na osnovi mjerenja udaljenosti ugljikovih atoma i njihova razmještaja u dijamantu i grafitu došlo se do predodžbe o strukturi njihove kristalne mrežice, koje su onakve, kako nam ih naše slike prikazuju.



Slika 24. Kristalna mrežica dijamanta.



Slika 25. Kristalna mrežica grafita.

Zato zaključujemo, da struktura dijamanta odgovara strukturi osnovnoga masnog ugljikovodika metana, a struktura grafita, strukturi osnovnoga aromatskog ugljikovodika benzola. K tome pridolazi još i eksperimentska činjenica, da se oksidacijom grafita energičnim oksidacijskim sredstvima napokon dobiva kiselina, kojoj treba dati aromatsku strukturu.

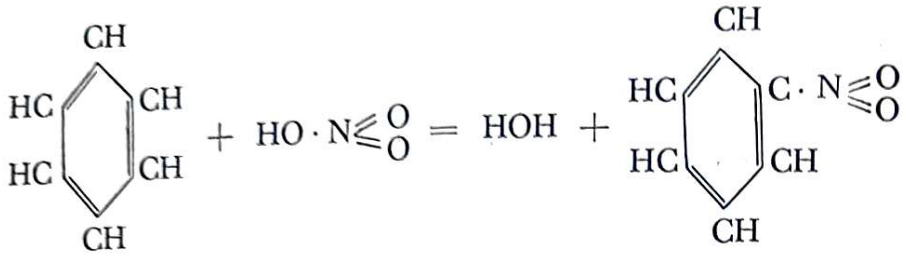
Tako smo upoznali najznatnija svojstva i unutrašnju strukturu aromatskih ugljikovodika. Benzol i toluol opstoje samo u

jednoj modifikaciji. Kod ksilola poznate su već tri izomerije, orto- (o), meta- (m) i para-ksilol (p), prema tome, kako su vezane metilne skupine za benzolov prsten. Kod mezitilena također mogu da budu tri izomerije. Njega smatramo triderivatom benzola, t. j. tri su vodikova atoma u benzolu zamijenjena metilnim radikalima. Te tri izomerije nazivamo, po položaju metilnih skupina, kao i uopće kod triderivata, najprije vicinalnom (v) izomerijom (1, 2, 3), zatim asimetrijskom (a) izomerijom (1, 3, 4) i napokon simetrijskom (s) izomerijom, gdje istovrsne skupine stoje u položaju 1, 3, 5, dotično 2, 4, 6.

Još treba istaći, od kakva su tehničkoga i praktičnog značenja benzol i njegovi homolozi. Sami po sebi služe oni kao zgodna otapala za mnoge tvari u praktične i u naučne svrhe. Već u teorijskom dijelu naše kemije mi smo upoznali, da benzol poradi svojega ledišta (+5,4°) služi kao zgodno otapalo za određivanje molekulskih težina krioskopskim putom. U najnovije vrijeme služi benzol, obično u društvu s bezvodnim alkoholom i etrom kao tekuće gorivo. No najveća količina benzola i njegovih homologa upotrebljava se — kako ćemo to naskoro upoznati — kao izlazni materijal za pripremu novih, tehnički znatnih aromatskih spojeva.

Već smo istakli, da se aromatski ugljikovodici vrlo lako mogu nitrovati i sulfonovati. Zato ćemo se na ovome mjestu najprije upoznati s monoderivatima, što ih ovim procesima dobivamo, t. j. s derivatima, gdje će mjesto jednoga vodika, direktno vezana za benzolov prsten, doći bilo nitroskupina (NO_2), bilo preostatak sumporne kiseline ($SO_2 . OH$).

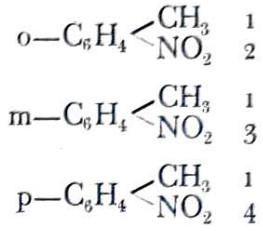
Nitroderivat benzola zove se nitrobenzol ($C_6H_5 . NO_2$), a nitroderivat toluola nitrotoluol ($C_6H_4 . NO_2 . CH_3$) itd. Samo nitrovanje vršimo tako, da pomiješamo jednake količine koncentrovane dušične i koncentrovane sumporne kiseline. Tu kiselinsku smjesu treba ohlađivati i kod toga dodavati joj, kap po kap, benzola, dotično toluola. Mješavinu treba polako mućkati i opet ohlađivati. Uloga sumporne kiseline kod nitrovanja, što ga ovako vršimo, jeste u tome, da ona veže za sebe, kod nitrovanja aromatskih ugljikovodika, oslobođenu vodu. Reakcija naime ide prema ovim strukturskim formulama:



Vidimo, da je benzol izgubio jedan vodikov atom, a dušična kiselina svoju hidroksilnu skupinu, pa je od toga nastala voda (HOH). Jednovaljana nitroskupina vezala se direktno za ugljikov atom u benzolovu prstenu. Upravo zato jesu tako postali nitrospojevi, za razliku od već upoznatih produkata nitrovanja glicerina i celuloze, stabilni. Voda, koja kod toga nastaje, razrijedila bi dušičnu kiselinu; ona bi se disocirala u svoje ionte ($HNO_3 \rightleftarrows H\cdot + NO_3'$) i zbog toga ne bi mogla vršiti nitrovanje. Još nam je istaći, da se benzolovi homolozi lakše mogu nitrovati od samoga benzola!

Produkat, što ga dobijemo na naprijed opisani način kod benzola, izolovaćemo od zališne kiseline tako, da gornju mješavinu saspemo u destilovanu vodu. Nitrobenzol sabraće se na dnu kao žućkasta, u vodi gotovo potpuno netopljiva tekućina, koju ćemo odijeliti od vode lijevkom za odjeljivanje. Ta se žućkasta tekućina odlikuje posebnim ugodnim mirisom, koji podsjeća na miris ulja gorkih badema. Zato se i upotrebljava u parfimerijske svrhe, na pr. za parfimisanje sapuna itd. Specifična joj je težina 1,204 kod 20° C, dakle je teža od vode. Vrelište je kod 208°. Najznatnije svojstvo nitrobenzola jeste njegova sposobnost, da se različnim zgodnim sredstvima može redukovati i da kod te redukcije dolazi do spoja, koji se zove anilin, a on zauzima u velikoj kemijskoj industriji organskih boja centralno mjesto. Anilin se dakle pravi iz nitrobenzola!

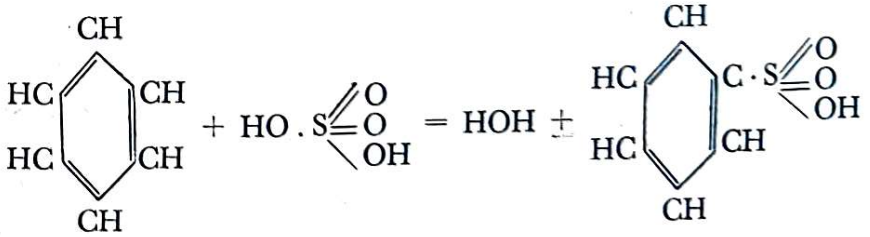
Kod nitrotoluola mogu da budu tri izomerije, jer je to benzolov diderivat. To su orto-, meta- i para-nitrotoluol. Obično ih bilježimo zbijeno ovako:



Time, što je toluol metilni derivat benzola, t. j., što je metilnom skupinom jedan vodikov atom već zamijenjen u benzolu, unošenje je daljih novih skupina mnogo lakše, negoli u sam benzol. Uopće ćemo vidjeti, da su monoderivati osobito podesni za pripremu novih spojeva. Što se tiče samih nitrotoluola, to zavisi od temperature, koliko će nastati koje izomerije kod nitrovanja. Tako na pr. kod 0° C dobićemo 58,8% orto-nitrotoluola, 36,8% para-nitrotoluola i samo 4,4% meta-nitrotoluola. Para-nitrotoluol je kruto tijelo (talište kod 55,4°), pa ga možemo odijeliti kristalizacijom od ostalih izomerija. Te se pak razlikuju, kao tekućine, svojim vrelištima, pa možemo jednu od druge odijeliti frakcionovanom destilacijom.

Druga znatna procedura, štono se može izvesti s aromatskim ugljikovodicima jeste sulfonovanje. Tom procedurom nastaju sulfonske kiseline. Na ovome mjestu upoznaćemo samo monosulfonske kiseline!

Hoćemo li na pr. sulfonovati benzol, to u tu svrhu dodajemo koncentrovanoj sumpornoj kiselini tu tekućinu. Koncentracija kiseline ne smije spasti ispod 64%. Sulfonovanje se naime vrši prema reakciji, što je pokazuju ove strukturske formule:



To će reći i opet, da je benzol izgubio jedan svoj vodikov atom, a sumporna kiselina jednu svoju hidroksilnu skupinu.

Tako nastaje voda, koja razrjeđuje sumpornu kiselinu. Zbog razrjeđenja počinje se sumporna kiselina disocirati. U obliku svojih ionata ($2H^{\cdot} + SO_4^{''}$) ne može dalje vršiti sulfonovanje. Kao produkat sulfonovanja nastaje tijelo, gdje je sumporna kiselina, dotično njezin preostatak vezan direktno za ugljik u benzolovu prstenu. Zato se dobije jedan stabilan produkat, koji s kovinama stvara soli. Razlog je tome, što je ostao u sumpornoj kiselini još jedan neoštećeni kiselinski vodik, dotično hidroksilna skupina, kako to lijepo razbiramo na strukturski napisanoj jednadžbi.

Sulfonovanje može se izvršiti i tako, da se kod temperature od 170° uvode pare benzola u koncentrovanu sumpornu kiselinu. Sumporna se kiselina odmah veže za benzol, a oslobođena voda prelazi u paru i ne može razrijediti sumpornu kiselinu.

Od zališne sumporne kiseline može se benzolmonosulfonska kiselina odijeliti na osnovi toga, što se njena barijeva sol l a k o t o p i u vodi; kako nam je iz analitske kemije poznato, barijeva sol same sumporne kiseline u vodi se ne topi. Osim toga može se odijeliti krutim natrijevim kloridom, koji obara natrijevu sol sulfonske kiseline. Sama benzolsulfonska kiselina i njezine soli jesu bezbojna kristalinska tjelesa.

Sve što smo spomenuli za benzol i njegovu sulfonsku kiselinu, vrijedi i za toluol i njegovu monosulfonsku kiselinu. Jedino što ovdje dobivamo tri izomerije (orto-, meta- i para-toluolmonosulfonsku kiselinu!).

Tako priređene sulfonske kiseline same po sebi nemaju direktne upotrebe. No one su vanredno znatan materijal za sintezu drugih novih spojeva, pa ćemo se zato sa sulfonskim kiselinama sastati kod mnogih aromatskih sinteza. Budući da imaju u sebi jednu hidroksilnu skupinu, to je za sintetsku kemiju od osobita značenja, da se ta hidroksilna skupina može fosfornim pentakloridom (PCl_5) klorisati, t. j. zamijeniti klorom. Tako dobijemo jedno tijelo koje vrlo rado reaguje s amonijakom prema jednadžbi:

$$C_6H_5 . S\begin{matrix}O\\O\\Cl\end{matrix} + NH_3 = HCl + C_6H_5 . S\begin{matrix}O\\O\\NH_2\end{matrix}$$

Tako nastali produkat zove se b e n z o l s u l f a m i d. Sama k l o r b e n z o l s u l f o n s k a kiselina neugodna je mirisa i tali se kod 145°. Sulfamid je lijepo kristalizovano tijelo, koje posjeduje jedno znatno karakterističnо svojstvo, da se vodik u aminoskupini može zamijeniti kovinama.

Naposljetku možemo na benzol i njegove homologe utjecati h a l o g e n i m e l e m e n t i m a. Direktnim utjecanjem fluora benzol se i njegovi homolozi raspadaju u fluorovodik (H_2F_2) i ugljikov tetrafluorid (CF_4). Klor i brom, kad ih stavimo direktno u kontakt s benzolom, ne stvaraju supstitucijske produkte, nego adicione. Tako na pr. direktnim utjecanjem klora nastaje heksaklorbenzol ($C_6H_6 . Cl_6$). Pa napokon, jod ne stvara direktno ni adicione ni supstitucijske produkte.

Obilaznim putem možemo na pr. načiniti f e n i l n i b r o m i d ($C_6H_5 . Br$) tako, da uzmemo suhi željezni prah, koji utječe kao katalizator i suhi benzol, pa toj mješavini uz ohlađivanje dodajemo elementaran brom (Br_2). Iz željeza i broma nastaće feribromid ($FeBr_3$) i taj će svojim prisustvom stvoriti prilike, da brom može oduzeti jedan vodikov atom iz benzola i tako stvoriti i bromovodik (HBr), i tekućinu, što smo je nazvali fenilni bromid ($C_6H_5 . Br$). Ta tekućina vrije kod 157° C. Poredimo li to tijelo s poznatim etilnim bromidom ($C_2H_5 . Br$), to ćemo konstatovati, da fenilni bromid vrlo nerado i teško, makar i kod povišene temperature, reaguje s onim reagensima, s kojima vrlo rado reaguje etilni bromid, a to su poglavito kovinski hidroksidi, kalijev sulfhidrat (KSH), kalijev cijanid (KCN) i amonijak (NH_3). Tek uz zgodne katalizatore i kod temperatura iznad 200° mogu se izazvati reakcije s nekojima od navedenih reagenata. Sve je to razlog, da halogeni derivati — kako smo već spomenuli — u aromatskoj kemiji nemaju one istaknute uloge stepenicâ za pripremu novih sintetskih produkata, kako je imaju u alifatskoj kemiji.

2. JEDNOVALJANI FENOLI I NEKOJI NJIHOVI DERIVATI. Spojevi, koji nastaju zamjenom vodikovih atoma vezanih za benzolovu jezgru hidroksilnom skupinom, zovu se u aromatskoj kemiji f e n o l i. U kemiji masnih spojeva oni su nam poznati kao alkoholi. Najprije ćemo govoriti o jednovalja-

nim fenolima, t. j. gdje se nalazi samo jedna hidroksilna skupina direktno vezana za benzolovu jezgru. Ti fenoli znatan su tehnički produkat i vade se iz kamenougaljnoga katrana. Oni se nalaze u frakcijama katrana, i njih već poznamo, kao karbolno i kreozotno ulje. Hoćemo li iz toga ulja izlučiti fenole — a to se naveliko radi u tvornicama, koje obrađuju katran — to treba karbolno ulje pomiješati s natrijevom lužinom i dobro protresivati. Kod toga se fenoli otope u vodenoj tekućini, u kojoj se nalazi natrijeva lužina, a aromatski ugljikovodici, koji su eventualno nazočni, ostanu kao sloj, što se u vodi ne topi. Alkalijska otopina fenola odijeli se od toga sloja i zakiseli sumpornom kiselinom. Time se lužina veže za sumpornu kiselinu, a fenoli, koji su s lužinom načinili fenolate, izluče se u čistu stanju. Frakcionovanom destilacijom mogu se onda odijeliti niži fenoli od viših. Po toj tehničkoj metodi priprema se znatna količina jednovaljanih fenola, a oni služi mnogo za dezinfekciju.

No fenoli mogu se prirediti i s i n t e t s k i m putem u laboratoriju. Nas interesuje metoda, kako se uopće unosi hidroksilna skupina na mjesto vodikova atoma, vezana za benzolovu jezgru. To se najprostije postiže tako, da se najprije priredi s u l f o n o v a n j e m aromatskoga ugljikovodika njegova sulfonska kiselina. Čuli smo, da su te sulfonske kiseline kruta kristalinska tjelesa. Talimo li takvu sulfonsku kiselinu s krutim natrijevim ili kalijevim hidroksidom, to će najprije nastati njena natrijeva ili kalijeva sol, a daljnim taljenjem raspašće se ona tako, da će namjesto preostatka sumporne kiseline, vezana za ugljik u benzolovu prstenu, doći hidroksilna skupina, dotično hidroksilna skupina, u kojoj je vodik zamijenjen natrijem ili kalijem. Reakcija dakle teče ovako:

$$C_6H_5 \cdot SO_2OH + NaOH = HOH + C_6H_5 . SO_2ONa$$

$$C_6H_5 . SO_2ONa + NaOH = NaHSO_3 + C_6H_5ONa$$

Kako vidimo, dobivamo natrijev bisulfit i natrijev fenolat. Taj fenolat pretvaramo u fenol sumpornom kiselinom, kako smo to čuli i kod tehničkoga priređivanja fenola.

Kod upoznavanja procesa, što ga zovemo d i a z o t o v a n j e i što ga vršimo aromatskim aminima ili anilinima, vidjećemo, da se fenoli mogu prirediti i preko diazonijskih soli iz anilina.

Već na osnovi prikazanih metoda za pripremu fenola razbiramo neka općenita svojstva fenolâ. Tako na pr., da stvaraju s lužinama solima analogne spojeve, što ih nazivamo f e n o l a t i. Iz toga izlazi, da fenoli imaju donekle kiselinski karakter. Oni nijesu prave organske kiseline, jer nemaju u sebi karboksilne skupine. No ipak stvaraju fenolate lakše, negoli masni hidroksilni spojevi, što ih zovemo alkoholima i kod kojih tek elementarnim natrijem ili kalijem možemo načiniti fenolatima analogne spojeve, što ih zovemo a l k o h o l a t i m a ($C_6H_5 . ONa$, natrijev fenolat i $C_2H_5 . ONa$, etilni natrijev alkoholat!). Fenoli se u vodi relativno vrlo teško tope, a električno vođenje takvih vodenih otopina je vrlo slabo. Zato je i kiselinski karakter takvih vodenih otopina minimalan! To se razbira i odatle, što se fenolati raspadaju već utjecajem jedne od najslabijih kiselina, a to je ugljična kiselina (CO_2).

Inače su fenoli analogni alkoholima, i to, najvećim dijelom, tercijarnim alkoholima. S njima ih veže i to, što oksidacijom ne stvaraju aldehide ili ketone, nego se kao i tercijarni alkoholi oksidacijom raspadaju. S alkoholima uopće veže ih dalje i to, što možemo od njih načiniti etrima i esterima analogne spojeve, kako nam to pokazuju ove jednadžbe:

$$C_6H_5 . ONa + C_2H_5 . J = NaJ + C_6H_5 . O . C_2H_5$$

$$C_6H_5 . ONa + CH_3 . CO . Cl = NaCl + C_6H_5 . OOC . CH_3$$

To će reći, utjecajem etilnoga jodida na natrijev fenolat nastaje mješoviti f e n i l n i e t i l n i e t a r. Utjecajem pak acetilklorida na taj fenolat nastaje f e n i l n i e s t e r o c t e n e k i s e l i n e. Pače i s fosfornim pentakloridom (PCl_5) uspijeva klorisati fenole, t. j. analogno, kao i kod alkohola, mjesto hidro-

ksilne skupine unijeti klor. Zato je to metoda, kako možemo načiniti fenilni klorid ili monoklorbenzol, jednu bezbojnu tekućinu, koja vrije kod 132°. Dalje jeste od vrijednosti, kako utječe hidroksilna skupina na sam fenilni preostatak, t. j. na vezu preostalih pet vodikovih atoma za benzolov prsten. Već smo prije istakli, da stabilnost preostalih vodikovih atoma nije tako jaka, čim se samo jedan vodikov atom izmijeni drugom kojom skupinom. To se osobito jasno razbira kod jednovaljanih fenola. Dodamo li na pr. vodenoj otopini običnoga fenola — kako to radimo u analitskoj kemiji — bromne vode (Br_2), to će se kvantitativno oboriti sav fenol u obliku tribromfenola. To je derivat fenola, u kojemu su tri daljna vodikova atoma zamijenjena bromom. Dalje pokazuje gibljivost preostalih vodikovih atoma i pojava, da fenole možemo nitrovati, pače i razrijedenom dušičnom kiselinom.

Kao osobita reakcija na fenole služi nam dodavanje otopine feriklorida ($FeCl_3$) vodenoj otopini fenola. Obični fenol ($C_6H_5 . OH$) se u takvoj vodenoj otopini pretvara ferikloridom u tijelo, koje se u vodi topi, a intenzivne je ljubičaste ametistne boje. Takva vodena otopina služi na pr. u analitskoj kemiji za dokazivanje mliječne kiseline, a ime joj je Uffelmannov reagens.

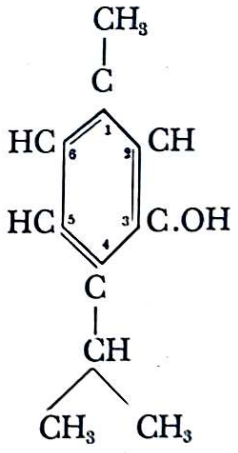
Homologan niz fenola počinje običnim fenolom ($C_6H_5 . OH$). To je kruto kristalinsko i bezbojno tijelo, koje se u uzduhu raspuzuje i dobiva crvenkastosmeđu boju. U vodi se otapa relativno dosta teško. Jedan dio fenola otapa se u 16 dijelova vode kod 16° C, premda je — kako smo rekli — higroskopno tijelo. To će reći, da se upravo voda u fenolu relativno lako otapa. Takva vodena otopina služi kao antiseptično sredstvo, a jer je fenol dosta jevtin, to se to antiseptično sredstvo upotrebljava mnogo u takvim prilikama, kad treba velika količina te antiseptične tvari. Osim karbolne vode (Aqua carbolisata), karbolnoga sapuna, upotrebljava se za dezinfekciju već i samo sirovo karbolno ulje kao gusta tamna tekućina, dobivena iz katrana. U toj tamnoj tekućini nalaze se i daljni homolozi jednovaljanih fenola. Oni su od jačega antiseptičnog utjecaja, negoli običan fenol. Još ćemo na ovom mjestu istaći, da je jači kao antiseptik od običnog fenola sublimat ($HgCl_2$).

Idući član u homolognom nizu jednovaljanih fenola jeste hidroksilni derivat toluola. Zove se krezol i opstoji u tri izomerije, t. j. kao orto-, meta- i para-krezol. Te tri izomerije nalaze se također i u katranu, pa ih odatle i vade, zato, jer su krezoli mnogo upotrebljavani antiseptik. Tako je na pr. poznat pripravak lizol, koji nije ništa drugo, nego otopina krezola u koloidskoj vodenoj otopini sapuna (Cresolum saponatum).

Krezoli se također mogu sintetski prirediti, i to, najzgodnije iz sulfonskih kiselina toluola, sasvim analogno kao i običan fenol iz benzolsulfonske kiseline.

S biokemijskoga stajališta interesantno je, da para-krezol nastaje kao raspadajni produkat proteina kod procesa gnjiljenja u probavnom traktu. Budući da su fenoli otrovni za organizam, to ih naš organizam veže za sumpornu kiselinu, pa ih onda ima u mokraći udruženih sa sumpornom kiselinom. O tome će se govoriti kod analize mokraće.

Već kod hidroaromatskih spojeva govorili smo o cimolu, koji hidrovanjem prelazi u hidroaromatski ili hidrociklični ugljikovodik mentan. Sam je cimol homolog benzola, a njegov je hidroksilni derivat poznati antiseptik timol. Služi poglavito za pripremu vodâ za ispiranje usta, rana itd. Njegova je struktura prema tome ovakva:



Tako smo upoznali najznatnije jednovaljane fenole. Čuli smo, da od njih možemo prirediti fenolate. Čuli smo i to, da od

njih nastaju izvjesni etri i esteri. Kod etara možemo govoriti o čistim aromatskim etrima, kao što je na pr. difenilni etar ($C_6H_5 . O . C_6H_5$). No poznati su i kombinovani aromatski alifatski etri, kao što su na pr. fenilni metilni etar, koji se zove anizol ili fenilni etilni etar, što ga nazivamo fenetol. Njihove su formule prema tome $C_6H_5 . O . CH_3$ i $C_6H_5 . O . C_2H_5$. Metode za pripremu takvih etara već smo upoznali. Ovdje ćemo istaći, da su anizol i fenetol tekućine, od kojih prva vrije kod 155° C, a druga kod 172°. Jedna i druga tekućina odlikuju se posebnim karakterističnim mirisom.

Što se tiče difenilnoga etra, to ćemo istaći, da ga možemo prirediti provođenjem fenolovih para preko ugrijanoga torova oksida. Prema tome on nastaje prema ovoj reakciji:

$$C_6H_5 . OH + HO . C_6H_5 = HOH + C_6H_5 . O . C_6H_5$$

Taj etar mnogo je nalik na dietilni etar po izvjesnim analognim svojstvima, no nema tako znatne upotrebe kao obični etar.

DALJNI BENZOLOVI DERIVATI, U KOJIMA IMA DUŠIKA, FOSFORA I ARSENA.

1. ANILIN I AROMATSKI AMINI. Dušik unosimo u aromatske spojeve nama poznatim procesom nitrovanja aromatskih ugljikovodika. Tako dobiveni nitroderivati mogu se relativno lako redukovati. Kod te redukcije prelazi napokon petorovaljan dušik u trovaljan i ako je nazočan nascentni vodik, prelazi nitroskupina (NO_2) u aminoskupinu (NH_2). Tako na pr. od nitrobenzola ($C_6H_5 . NO_2$) dolazimo do aminobenzola ($C_6H_5 . NH_2$), ako utječemo na nj cinkom i sumpornom kiselinom. Iz njih oslobađa se nascentan vodik, koji onda pretvara nitrobenzol u aminobenzol.

Monoaminobenzol ima tehničko ime anilin. On i njegovi homolozi, a jednako tako i poliaminoderivati benzola zauzimaju vrlo znatno mjesto u sintetskoj organskoj kemiji, pa ćemo se upoznati s mnogim tehnički i medicinski vrijednim pripravcima, za pripremu kojih služe anilin i njegovi homolozi kao izlazni materijal. Anilin i njegovi homolozi mogu se prirediti i iz fenola zagrijavanjem s adicionim spojem između cinkova klorida i amonijaka na 300° C.

Anilin i njegovi homolozi jesu tekućine, visoka vrelišta iznad 180° C. Viši su kruta tjelesa. U čistom obliku su bezbojne tekućine. U vodi se vrlo slabo otapaju. Poradi toga je njihov bazičan karakter mnogo slabiji od bazičnoga karaktera alifatskih amina. Benzolova jezgra slabi aminima njihov bazičan karakter, što ga drukčije daje organskim spojevima amonijakov dušik. Poput alifatskih amina i to primarnih, pokazuju anilin i njegovi homolozi karbilaminsku reakciju. Zato obično u analitskoj kemiji karbilaminsku reakciju na kloroform izvodimo najzgodnije anilinom. Ona se vrši prema jednadžbi:

$$CHCl_3 + C_6H_5 . NH_2 + 3\,NaOH = 3\,HOH + 3\,NaCl + C_6H_5 . NC$$

To će reći, u takvim prilikama nastaje iz anilina fenilni karbilamin ($C_6H_5 . NC$). On se ističe vanredno intenzivnim neugodnim mirisom.

Premda je bazičan karakter aromatskih amina slab, to ipak oni s kiselinama stvaraju adicione spojeve, što ih smatramo, u neku ruku, njihovim solima s dotičnim kiselinama. Te su soli kruta tjelesa, pa je tako i jedan od najobičnijih oblika, u kojemu se anilin nalazi u trgovini, njegov spoj sa solnom kiselinom (Anilinum hydrochloricum = $C_6H_5 . NH_2 . HCl$).

Budući da je količina anilina, što ga treba tehnička kemija u svoje svrhe, vrlo znatna, to je ona išla za tim, da nađe što prostiju i jevtiniju metodu za pripremu anilina. Za to se miješa u cilindrima od livena željeza mješavina od nitrobenzola, željeznih strugotina i solne kiseline. Kod toga nastaje anilin prema ovoj reakciji:

$$C_6H_5 . NO_2 + 6\ HCl + 3\ Fe = 2\ H_2O + 3\ FeCl_2 + C_6H_5 . NH_2$$

Kod toga nesamo, da za pripremu nascentnoga vodika upotrebljavaju najjevtiniju kiselinu i najjevtiniju kovinu, nego i sâm kod toga procesa nastali feroklorid ($FeCl_2$), preuzima na sebe izvjestan dio redukcijskoga posla. Nakon što je reakcija izvršena, dodaju toj mješavini vapno, a onda iz tako neutralizovane mješavine predestiluju anilin vodenim parama.

Rekli smo, da je anilin bezbojna tekućina, no on se u uzduhu oboji smeđe, i to jamačno od malenih primjesa tuđih tjelesa, poglavito sumpornih spojeva. Čistome anilinu vrelište je kod 189°, a specifična težina malo veća od vode (1,024 kod 16°). No u vodi se ne topi. Anilinom možemo izvesti nekoje karakteristične reakcije, osim već naprijed spomenute fenilkarbilne reakcije. Tako na pr., pomiješamo li vodu i anilin, to će se i ona malena količina anilina, što se u vodi topi, obojati intenzivno ljubičasto dodatkom klornoga vapna. Tu reakciju najzgodnije izvodimo u velikoj staklenoj boci. Još je osobito zgodna reakcija, što je pokazuje anilin s prostim vrstama hartije, koje sadržavaju u sebi drvenu komponentu, poznatu pod imenom l i g n i n. Prolijemo li vodenu otopinu anilinskoga klorida po hartiji za filtrovanje, to se ta hartija, koja je načinjena skoro samo od čiste

celuloze neće obojati tom otopinom. No saspemo li tu otopinu na običnu prostu hartiju, koja je pravljena od drva, to će otopina anilinske soli obojati tu hartiju intenzivno žuto. Jedno je od najznatnijih svojstava anilina, da se može d i a z o t o v a t i. Zato će o tom svojstvu biti govora posebno!

Anilinu homologni monoaminoderivat toluola zove se t o l u i d i n ($CH_3 . C_6H_4 . NH_2$). Njega upravo možemo smatrati benzolovim diderivatom, pa poradi toga treba da opstoji u tri izomerije. One nastaju redukcijom izvjesnih nitrotoluola. Ortotoluidin poznat je kao tekućina, a para-toluidin kao kruto tijelo. Ksilolovi monoaminoderivati nazvani su k s i l i d i n i.

Još ćemo spomenuti, da time, što aminoskupina stupa namjesto jednoga vodikovog atoma, vezana za jezgru, gube ostali vodikovi atomi svoju stabilnost. Sasvim onako, kao što od fenola dodatkom elementarnoga broma dobijemo odmah tribromfenol, tako i od anilina dobivamo t r i b r o m a n i l i n. Osim toga, u navedenim primarnim aminima, sami vodikovi atomi u aminoskupini (NH_2), relativno lako stupaju u reakciju s drugim tjelesima. Tako na pr. mogu se od anilina i njegovih homologa utjecajem organskih kiselina načiniti spojevi nazvani a n i l i d i m a. Kuhamo li na pr. anilin s ledenim octom, to će doći do ove reakcije:

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_3 . COOH = HOH + C_6H_5 . NH . CO . CH_3$$

To će reći, kod tog kuhanja izašao je jedan vodik iz aminoskupine i hidroksilna skupina iz octene kiseline u obliku vode, a na mjesto vodika u anilinu došao je acetilni radikal. Tako nastalo tijelo zove se a c e t a n i l i d. Te anilide možemo smatrati i kiselinskim amidima ($CH_3 . CO . NH_2$ = acetamid), u kojima je još jedan vodik iz aminoskupine zamijenjen aromatskim radikalom. Vodikovi atomi u anilinskoj skupini (NH_2) mogu se zamijeniti i s alkilskim radikalima. Tako dobijemo na pr. $C_6H_5 . N{<}^{CH_3}_{CH_3}$

Upravo zato možemo sebi teorijski zamisliti, da se u anilinu može još jedan dotično oba vodika u aminoskupini zamijeniti fenilnim radikalima. Tako ćemo dobiti aromatske sekundarne i tercijarne amine.

Od pravih aromatskih sekundarnih amina glavni je reprezentant difenilamin. Njega možemo prirediti zagrijavanjem anilinskoga klorida s anilinom prema ovoj reakciji:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + H_2N . C_6H_5 = NH_4Cl + NH(C_6H_5)_2$$

Kad bismo napisali strukturnu formulu difenilamina, to bismo vidjeli, da se u njemu nalaze dva benzolova prstena, povezana preko imidskoga amonijakova preostatka. Zato je to upravo već jedan policikličan spoj! Po svojim svojstvima, to je bijela krutina, koja se tali kod 54° C, a vrije kod 310° C. Služi kao vrlo osjetljiv reagens na dušičnu kiselinu. Za to treba difenilamin otopiti u koncentrovanoj sumpornoj kiselini. Doda li se toj otopini istraživano tijelo, u kojem ima dušične ili dušičnaste kiseline, to će se tekućina obojati intenzivno modro. Reakcija se osniva na tome, da kod toga nastaje izvjestan oksidacijski produkat modre boje. Poradi toga tu reakciju pokazuju i druga oksidacijska sredstva, kao na pr. vodikov peroksid, bromna voda, kalijev permanganat. Zato se može ta reakcija samo onda smatrati pozitivnom za dušičnu kiselinu, kad su ostala oksidacijska sredstva isključena!

Kao što smo čuli, kod masnih sekundarnih amina, oni s dušičnastom kiselinom (HNO_2) reaguju tako, da prelaze u nitrozamine. Tako je to i kod aromatskih sekundarnih amina. Reakcija teče ovako:

$$(C_6H_5)_2NH + HO . NO = HOH + (C_6H_5)_2N . NO$$

Osim te reakcije, karakteristična je za sekundarne aromatske amine još i obojana Liebermannova reakcija. Nju izvodimo tako, da zagrijavamo difenilamin zajedno sa sumpornom kiselinom i fenolom. Nakon toga izlijemo tu mješavinu u vodu i zasitimo lužinom; opet nastaje intenzivno modra boja.

Od tercijarnih amina proučen je pobliže trifenilamin. Njega možemo prirediti utjecajem elementarnoga natrija i brombenzola na difenilamin. Dakle prema reakciji:

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5 . Br + Na = NaBr + (C_6H_5)_3N + H$$

Kad bismo pokušali i taj tercijarni amin strukturski napisati, to bismo vidjeli, da u njemu imamo tri benzolova prstena, vezana za dušikov atom. Prema tome i to je policikličan spoj! Sam je trifenilamin kruto tijelo s talištem kod 127° C. Za razliku od alifatskih amina, on je zbog triju fenilnih skupina, za koje smo već i prije čuli, da oslabljuju bazičan karakter, posvema izgubio bazična svojstva. Naprotiv su masni tercijarni amini, na pr. trietilamin [$N(C_2H_5)_3$], osobito očite i jake baze.

Osim tih pravih aromatskih amina ima i mješovitih amina. Metode za njihovu priredbu osnivaju se na tome, što se vodik aminoskupine u aromatskim aminima može zamijeniti — kako smo već čuli — i alkilskim radikalima. Tako na pr. reaguje anilin ovako:

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_3 . J = HJ + C_6H_5 . NH . CH_3$$

Tako smo dobili sekundarni fenilni metilni amin. Analognim reakcijama možemo doći i do tercijarnoga fenilnog dimetilnog amina, koji prema tome možemo nazvati dimetilanilin. On ima ovaj sastav:

$$C_6H_5 . N(CH_3)_2$$

Takav je dimetilni anilin tijelo, s kojim ćemo se sastati kod pripreme anilinskih boja, i to zato, što supstituisana aminoskupina čini osobito aktivnim vodik, koji je od nje u para-položaju. Poradi toga takav dimetilanilin stupa rado u reakciju s različitim tjelesima, i to tako, da izlazi napolje vodik iz para-položaja u njemu. Tako na pr. reaguje on s aldehidima ovako:

$$CH_3 . C\lessgtr^{O}_{H} + 2\ C_6H_5 . N(CH_3)_2 =$$

$$= HOH + CH_3 . CH < \begin{matrix} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

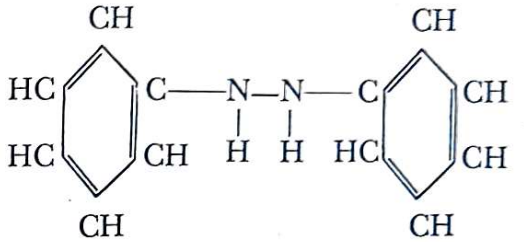
Molekula vode nastala je iz kisika u aldehidskoj skupini i vodikovih atoma iz para-položaja u jednoj i drugoj molekuli dimetilanilina. Zato smo to svojstvo supstituisanih anilina osobito istakli!

2. INTERMEDIJSKI PRODUKTI, NASTALI POSTEPENOM REDUKCIJOM AROMATSKIH NITROSPOJEVA. Kako nam je već poznato utjecanjem redukcijskih sredstava, na pr. utjecanjem željeza i solne kiseline na nitrobenzol, prelazi taj odmah u aminobenzol. No redukcija nitrobenzola i njegovih homologa može se izvršiti i u drugim medijima i drugim sredstvima. Vrši li se ona u alkalijskoj tekućini zgodnim redukcijskim sredstvima, to će kod toga postupka od nitrobenzola nastati znatni intermedijski produkti prije, negoli on naposljetku prijeđe u aminobenzol, t. j. u anilin. Shema je redukcije ovakva:

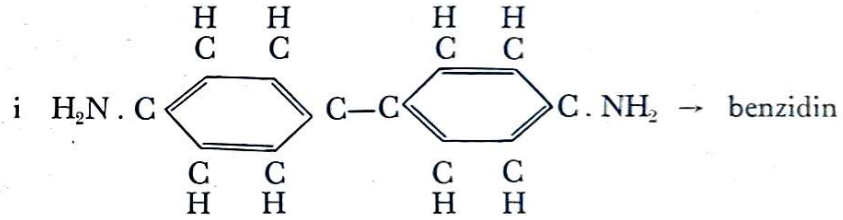
1. $C_6H_5 . NO_2$ $O_2N . C_6H_5$ .... nitrobenzol
2. $C_6H_5 . N{<}_{O}{>}N . C_6H_5$ .... azooksibenzol
3. $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$ .... azobenzol
4. $C_6H_5 . NH{-}{-}HN . C_6H_5$ .... hidrazobenzol
5. $C_6H_5 . NH_2$ $H_2N . C_6H_5$ .... anilin

Dakako, da za svaki taj prijelaz treba udesiti posebne prilike za redukciju u alkalijskom mediju. Da dođemo ponajprije od nitrobenzola do azooksibenzola treba utjecati na nitrobenzol alkoholskom otopinom kalijeve lužine. Da dođemo odmah od nitrobenzola do azobenzola treba utjecati kao reduktivnim sredstvom na nitrobenzol otopinom stanoklorida ($SnCl_2$) u jakoj lužini. No mi možemo doći do azobenzola i od anilina, ali sada oksidacijskim sredstvima, na pr. utjecajem kalijeva permanganata ($KMnO_4$) na anilin. Sam je azobenzol jedan od najznatnijih intermedijskih produkata, pa ćemo se s njim još i poslije sastati, osobito kod znatne skupine azoboja. Azobenzol jesu narančasti kristali, kojima je talište kod 68° C, a vrelište kod 295°. Napokon iz azobenzola, a jednako tako i direktno iz nitrobenzola možemo redukcijom sa cinkovim prahom i alkoholskom lužinom zajedno doći do bezbojne kristalinske mase, koja se zove hidrazobenzol. Talište hidrazobenzola je kod 126° C. Njegovo je osobito znatno svojstvo, da poliven kiselinom prelazi u izomeran spoj, koji ima ime benzidin. Taj se spoj odlikuje time, što se njegov sulfat ne topi u

vodi, a osobito mu je značenje u tome, što je podesan materijal za pripremu mnogih azoboja. Prema tome imaju hidrazobenzol i benzidin jednake empirijske formule ($C_{12}H_{12}N_2$), ali se razlikuju po svojim strukturskim formulama, kako to razbiramo iz napisanih njihovih struktura:



→ hidrazobenzol



→ benzidin

Iz ovih strukturskih formula razbiramo, da je utjecajem kiseline na hidrazobenzol došlo do intramolekulskoga drugojačijeg razmještaja dušikovih skupina u molekuli. Benzidin je upravo policikličan spoj, koji je nastao međusobnim vezanjem dviju molekula anilina. Zato ga možemo nazvati još i diaminodibenzol!

Izvjesne intermedijske produkte kod redukcije nitrobenzola možemo prirediti i t. zv. elektroredukcijom nitrobenzola. Kod toga služi nam dakle električna struja u sintetske svrhe organske kemije! Razlike u potencijalu reprezentuju nam donekle razlike u tlaku i u koncentraciji sastojina neke tekućine, u kojoj hoćemo električnom strujom izazvati promjene u organskim spojevima. Kod same elektroredukcije osobitu ulogu ima veličina elektrodâ: gustoća je struje to veća, što je manja elektroda. Udesimo li povoljne prilike, to u slabo kiselu mediju možemo izazvati izvjesne produkte kod redukcije nitrobenzola u anilin električnom strujom. Kod toga govorimo o primarnim

i o sekundarnim produktima redukcije. Kao primarni produkti elektroredukcije nitrobenzola u anilin konstatovani su nitrozobenzol ($C_6H_5 . NO$) i fenilhidroksilamin ($C_6H_5 . NH . OH$). Iz njega naposljetku nastaje anilin. Shema je dakle ova:

$$C_6H_5 . NO_2 \rightarrow C_6H_5 . NO \rightarrow C_6H_5 . NH . OH \rightarrow C_6H_5 . NH_2$$

Dakako, da kod realizovanja te elektroredukcije u kiselu mediju vrši izvjesnu ulogu i jakost nazočne kiseline. Upravo zato teći će ta redukcija drugojačije u alkalijskoj tekućini, a u tim prilikama nastaće izvjesni znatni sekundarni produkti redukcije. Njihov postanak objašnjavamo ovako:

$$C_6H_5 . NH . OH + C_6H_5 . NO = H_2O + C_6H_5 . N\overset{O}{\diagdown\!\diagup} N . C_6H_5,$$

t. j. iz fenilhidroksilamina i nitrozobenzola nastaće nama već poznati azooksibenzol; što više kod toga razvija se i izvjesna količina hidrazobenzola, koji reaguje s izlaznim nitrobenzolom ovako:

$$3\ C_6H_5 . NH . HN . C_6H_5 + 2\ C_6H_5 . NO_2 =$$
$$= 3\ HOH + 3\ C_6H_5 . N{=}{=}N . C_6H_5 + C_6H_5 . N\overset{O}{\diagdown\!\diagup} N . C_6H_5$$

To će reći, da iz nitrobenzola i hidrazobenzola nastaju azooksibenzol i nama već poznati azobenzol ili bolje rekavši diazobenzol.

3. DIAZOSPOJEVI. Kad smo ovako upoznali azooksibenzol, hidrazobenzol i sam diazobenzol, možemo pristupiti općenitu proučavanju osobito znatnih aromatskih spojeva, a to su diazospojevi. Oni su i teorijski i praktično osobito vrijedni. Teorijska je vrijednost njihova u tome, što ćemo vidjeti, da među njima ima takvih spojeva, koji se odlikuju osobitom kemijskom aktivnošću, pa je dakako od teorijskoga interesa, da se ta velika sposobnost za različite kemijske promjene nastoji objasniti na osnovi unutrašnje strukture navedenih spojeva. Praktično je vrijedna ta kemijska aktivnost zato, što na osnovi nje možemo prirediti naveliko i takve produkte, koji se mogu upotrebljavati. Ta praktična vrijednost očituje se osobito u tom, što među

diazospojeve pripadaju najznatnije i najviše upotrebljavane t. zv. anilinske boje.

Što se tiče strukture diazospojeva, to je ona karakterizovana time, da svi ti spojevi imaju u sebi dušik u ovom kompleksu:

$$N_2 = \leftarrow N_2 \rightarrow = \leftarrow N{=}{=}N \rightarrow \text{ ili } \leftarrow \overset{\|\|}{N} \rightarrow$$

Spojeva s takvim kompleksom ima i u alifatskoj kemiji, no oni su vanredno rijetki. Takav je na pr. diazooctenester, koji nastaje ovako:

$$C_2H_5 . COO . CH_2NH_2 + HNO_2 = 2\ HOH + C_2H_5 . COO . CH . N_2$$

To će reći, iz etilnoga estera glikokolova dobije se utjecajem dušičnaste kiseline diazooctenester, jedno žuto ulje, karakteristična mirisa, koje zagrijavanjem eksplodiše.

No mnogo znatniji su aromatski diazospojevi. Izlazni materijal za njih je u prvom redu anilin, dotično aromatski amini. Oni se naime mogu podvrći osobito znatnoj proceduri, što je zovemo diazotovanje.

Procedurom diazotovanja priređujemo u laboratoriju, ali još više u tehničke svrhe, naveliko diazonijske soli. Njihova je općenita struktura ovakva:

$$C_6H_5 . N . X$$
$$\overset{\|\|}{N}$$

gdje nam ovaj X označuje kiselinske radikale, na pr. Cl, NO_3, SO_4 itd.

No mi smo već prije upoznali diazobenzol, kojemu dajemo ovakvu strukturu:

$$C_6H_5 . N{=}{=}N . C_6H_5$$

Kod toga može skupina C_6H_5 zauzeti prema prvoj skupini takav položaj, kojemu dajemo ime sindiazo i govorimo o

sindiazospojevima. Oni imaju prema tome ovakvu strukturu:

$$C_6H_5 . N$$
$$\|$$
$$C_6H_5 . N$$

No skupina C_6H_5 može zauzeti i položaj, što ga nazivamo antidiazo, pa zato govorimo o antidiazospojevima, koji imaju ovu strukturu:

$$C_6H_5 . N$$
$$\|$$
$$N . C_6H_5$$

Prema svemu tomu imamo dvije glavne grupe diazospojeva. U prvu pripadaju diazonijske soli, a u drugu pravi diazospojevi. Potonji se stereoizomerski dijele na sindiazo- i antidiazospojeve. Još nam je spomenuti, da su diazonijske soli, a još više sindiazospojevi vrlo nestalni i labilni, dok su antidiazospojevi stabilni. Zato potonji služe, kao tjelesa, u različite svrhe, dok diazonijske soli i s njima u vezi sindiazospojevi služe praktično i teorijski kao intermedijski produkti za postanak novih stabilnih i kemijski znatnih produkata.

Već smo prije čuli, kojim putom možemo doći do stabilnoga diazobenzola. Zato ćemo na ovome mjestu malo tačnije promotriti postanak i značenje diazonijskih soli, kao i teorijski put za objašnjenje vanredne aktivnosti diazonijskih soli.

Diazonijske soli nastaju procesom diazotovanja. Mi ćemo taj proces izvesti tako, da kao izlazni materijal uzmemo anilin. Zatim, da od toga anilina načinimo jednu njegovu sol, na pr. nitrat ili sulfat. Samo diazotovanje izvršićemo dušičnastom kiselinom (HNO_2). No ona se za taj posao ne upotrebljava sama, nego obično u obliku natrijeva nitrita ($NaNO_2$). Zato treba otopini neke anilinske soli, koja sadrži još jedan ekvivalenat slobodne kiseline, uz ohlađivanje polako dodavati otopinu natrijeva nitrita. Još jedan ekvivalenat slobodne mineralne kiseline ima zadatak, da iz natrijeva nitrita oslobodi i tako stavi u akciju dušičnastu kiselinu (HNO_2). Ohlađivanje vrši se obično ledom i ima tu svrhu, da se dobije dotična diazonijska sol u

vodenoj otopini i da se ona ne počne raspadati poradi svoje labilnosti. Zato troše tvornice, koje sprovode proces diazotovanja naveliko znatne količine leda. Tako na pr. poznata njemačka tvornica boja i farmaceutskih preparata u Leverkusenu kod Kölna troši na mjesec osječno 1,000.000 kg leda.

Sam proces diazotovanja možemo shematski prikazati ovom jednadžbom:

$$C_6H_5 . NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = 2\ HOH + C_6H_5 . N . NO_3$$
$$\|$$
$$N$$

To će reći, iz anilinskoga nitrata nastao je utjecajem dušičnaste kiseline benzoldiazonijski nitrat. Sasvim analogno mogli smo na pr. uzeti anilinski sulfat, dodati još jedan ekvivalenat sumporne kiseline, pa bi diazotovanjem spomoću natrijeva nitrita dobili benzoldiazonijski sulfat:

$$(C_6H_5 . N)_2 . SO_4$$
$$\|\|$$
$$N$$

Tako dobivene diazonijske soli u krutu su stanju vanredno eksplozivna tjelesa. Zato ih tvornice obično prireduju samo u vodenoj otopini, koju drže kod snižene temperature. Takve otopine mogu se upotrebiti u daljne svrhe, u koje služe diazonijske soli po svom zasebnom kemijskom karakteru.

Već samo ime diazonijske soli podsjeća nas donekle na ime amonijeve soli, i zaista kompleks kojemu dajemo strukturu:

$$C_6H_5 . N \rightarrow$$
$$\|$$
$$N$$

ima izvjesne sličnosti s amonijevim radikalom, dotično iontom ($NH_4^{\cdot}$). Tako na pr. električno vođenje diazonijskoga klorida analogno je električnom vođenju amonijeva klorida (NH_4Cl). Iz analitske kemije poznamo reakciju amonijevih soli s platiniklorovodičnom kiselinom. Dobivamo amonijev kloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$. Diazonijski klorid s istim reagensom daje diazonijski kloroplatinat: $(C_6H_5 . N_2)_2PtCl_6$. Dalje, što se tiče ove ana-

logije s amonijem treba istaći još i to, da je poznat i **diazonijski hidroksid**, koji ima ovu strukturu:

$$C_6H_5 . N . OH$$
$$\|$$
$$N$$

On je jaka **baza**. Taj diazonijski hidroksid možemo na pr. prirediti iz diazonijskoga sulfata i barijeva hidroksida prema jednadžbi:

$$(C_6H_5 . N_2)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\ C_6H_5 . N_2 . OH$$

Kod pobližega proučavanja diazonijskoga hidroksida u vodenoj otopini pokazalo se, da je ta vodena otopina spočetka bistra i da se vlada kao jaka baza. No naskoro se u toj vodenoj otopini javlja mutež, pa se zato drži, da u toj vodenoj otopini prelazi diazonijski hidroksid u **sindiazohidroksid**. On je s prvim u ravnoteži prema jednadžbi:

$$C_6H_5 . N . OH \quad \rightleftarrows \quad C_6H_5 . N$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$N \qquad\qquad\qquad HO . N$$

Tako nastali sindiazohidroksid vlada se kao **kiselina**, pa na pr. može da veže za sebe kalijevu lužinu i stvara s njom solima analogan spoj, koji je nastao zamjenom vodika kalijem u hidroksilnoj skupini ($C_6H_5 . N_2 . OK$).

Da se vidi kemijska aktivnost diazonijskih soli, navešćemo na ovome mjestu nekoliko primjera, gdje na mjesto dvaju dušikovih atoma u diazonijskoj soli, od kojih je jedan **petorovaljan**, a drugi **trovaljan** — o čemu treba uvijek voditi računa — mogu stupiti druge atomske skupine i elementarni atomi.

Tako na pr. već zagrijavanjem vodene otopine diazonijske soli stupa ta sol u reakciju s vodom ovako:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + HOH = N_2 + HCl + C_6H_5 . OH$$

To će reći, da namjesto dušika dolazi hidroksilna skupina i tako nastaje nama već poznati obični **fenol**. To je jedna znatna metoda za pripremu običnoga fenola i prema ovom, što smo dosada čuli o diazotovanju po toj metodi, služi kao izlazni materijal za pripremu fenola i anilin.

Na drugome mjestu spomenućemo, da se utjecajem alkohola na diazonijske soli može unijeti vodik na mjesto diazonijskoga dušika ($N_2 = -N-$).
$$\|$$
$$N$$
Reakciju možemo izvesti ovako:

$$O_2N . C_6H_4 . N_2 . Cl + C_2H_5 . OH =$$
$$= N_2 + CH_3 . C \lesssim^{O}_{H} + HCl + C_6H_5 . NO_2$$

To će reći, i opet je diazonijski dušik izašao kao elementaran plin, alkohol je prešao u aldehid, a iz diazonijske soli (paranitrodiazonijskoga klorida) regenerisao se nitrobenzol.

Dalje možemo navesti, da se utjecajem koncentrovane solne kiseline, u kojoj je otopljen kuproklorid (Cu_2Cl_2), može diazonijska sol razoriti tako, da namjesto diazonijskoga dušika stupi klorov atom. Reakcija je u bitnosti ova:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl = N_2 + C_6H_5 . Cl$$

Iz toga razbiramo, da su diazonijske soli podesne za pripremu halogenih monoderivata benzola! I to, toliko većma, što zgodna diazonijska sol zagrijavanjem naprosto s otopinom kalijeva jodida (KJ) prelazi u monoderivat joda, koji se drukčije teško može načiniti. Reakcija je ova:

$$C_6H_5 . N_2 . HSO_4 + KJ = N_2 + KHSO_4 + C_6H_5 . J$$

Prema tome nastaje **fenilni jodid** preko diazonijskoga kiseloga sulfata.

Od mnogobrojnih analognih reakcija spomenućemo, da su diazonijske soli osobito podesne za unošenje cijanove skupine (CN) na mjesto diazonijskoga dušika. Tako na pr. utjecajem kalijeva cijanida u prisustvu kupro-spojeva kao katalizatora

nastaje fenilni cijanid ili benzonitril ($C_6H_5 . CN$) prema jednadžbi:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + KCN = N_2 + KCl + C_6H_5 . CN$$

Nama je već otprije poznato, da su nitrili podesni za pripremu organskih kiselina, pa iz toga izlazi, da se kod sinteze aromatskih kiselina možemo zgodno poslužiti i diazonijskim solima kao pomagalom.

To je tek nekoliko primjera, u kojima se očituje mnogostrana kemijska aktivnost diazonijskih soli. U toj je aktivnosti njihova vrijednost za sintetsku kemiju! Poradi toga nastojali su istraživači i teorijski obrazložiti razlog te aktivnosti. Prema strukturi diazonijskih soli razbiramo, da se dušik u njima nalazi kao tro- i petorovaljan. Drži se, da je bitnost naprijed navedenih diazonijskih reakcija, kod kojih izlazi iz diazonijskih soli elementaran dušik (N_2), u tome, što diazonijske soli s izvjesnim reagensima stvaraju sindiazospoj, a iz njega — poradi njegove velike labilnosti — lako se odcjepljuje elementaran dušik u plinskom stanju. To možemo prikazati ovakvom shemom:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N . Cl \\ \| \\ N \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix} \quad = HCl + \quad \begin{matrix} C_6H_5 . N \\ \| \\ HO . N \end{matrix} \quad \rightarrow N_2 + C_6H_5 . OH$$

Tako smo upoznali postanak diazonijskih soli i njihovu vrijednost. Sad nam je jasno, zašto velike kemijske tvornice u tako velikim dimenzijama sprovode proces diazotovanja!

Već smo spomenuli, da su antidiazospojevi stabilni, pa ćemo kod fabrikacije anilinskih boja poslije upoznati, kako se diazonijske soli mogu zgodnim kupelacijama dovesti i do stabilnih antidiazospojeva, koji poglavito služe kao vrijedne boje. O tome biće govora poslije.

Sad ćemo dalje još spomenuti u vezi s anilinom i diazonijskim solima, da možemo u aromatske spojeve unijeti i preostatak hidrazina ($NH_2 . NH_2$). Poradi toga poznajemo nesamo fenilni hidroksilamin ($C_6H_5 . NH . OH$), o kojem je bilo govora kod elektroredukcije aromatskih nitrospojeva, nego i

fenilni hidrazin ($C_6H_5 . NH . NH_2$). Njega najlakše priređujemo iz diazonijskih soli. Ta aromatska baza vrlo je znatna za proučavanje sladora, pa ćemo se zato u biokemiji sastati s fenilnim hidrazinom, kao znatnim reagensom za raspoznavanje pojedinih sladora.

Fenilni hidrazin priređuju utjecajem stanoklorida ($SnCl_2$), otopljena u solnoj kiselini, na diazonijski klorid. Reakcija je u bitnosti svojoj redukcija nascentnim vodikom i razvija se ovako:

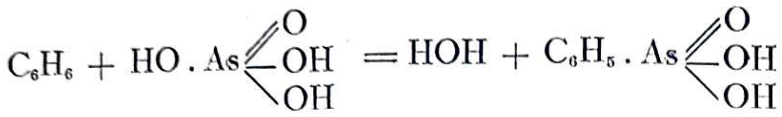
$$C_6H_5 . N_2 . Cl + 4\ H = C_6H_5 . NH . NH_2 . HCl$$

To će reći, da je tako nastao fenilhidrazin, koji se, kao tijelo bazičnoga karaktera, vezao odmah za oslobođenu solnu kiselinu. Sam fenilni hidrazin je uljena tekućina, koja u uzduhu poprimi smeđu boju. Ledi se kod 19,6°, a vrije kod 241°. U vodi se slabo topi, osobito se lako oksiduje, na pr. s alkalijskom otopinom bakrenih soli i kod toga se raspada u vodu, elementaran dušik i benzol. To njegovo svojstvo možemo lako demonstrovati kao njegovu kemijsku karakteristiku. Soli, što ih fenilhidrazin stvara s kiselinama dobro su kristalizovane, a spojevi s pojedinim sladorima, nazvani osazoni, odlikuju se karakterističnim krutim oblikom i karakterističnim talištima za pojedine drukčije vrlo srodne sladore.

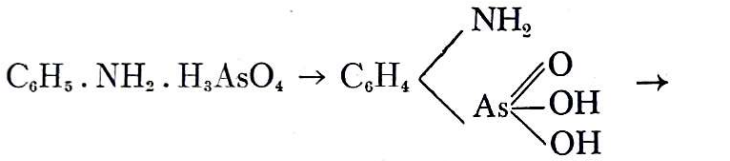
Kako smo u natpisu ovoga poglavlja istakli, ima u aromatskim spojevima kao i u masnima, dušiku srodnih elemenata fosfora i arsena. Prema tome, kod fosfora možemo načiniti anilinu analogan spoj, koji će imati ovaj sastav: $C_6H_5 . PH_2$. Od toga spoja možemo zgodnim pomagalima doći do diazobenzolu analognoga, dakle do difosfobenzola ovoga sastava:

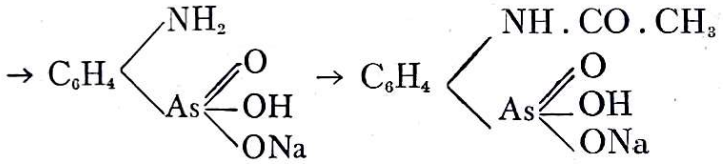
$$C_6H_5 . P{=}P . C_6H_5$$

Od arsena ne može se načiniti anilinu analogan spoj, u kojemu bi se nalazio preostatak arsenovodika, no zato može se načiniti spoj analogan diazobenzolu, dakle diarsenobenzol, i to tako, da se za benzol veže arsenova kiselina. Ona se može vezati analogno kao i sumporna kiselina! Dakle prema ovim formulama:

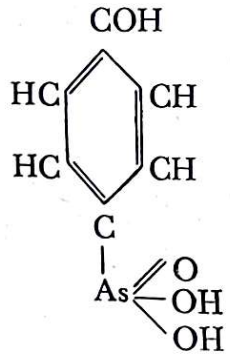


Uzmemo li kao izlazni materijal anilinsku sol arsenove kiseline, to ćemo zagrijavanjem moći prirediti spoj, koji će biti uporedo aminoderivat benzola, a imaće u sebi i preostatak arsenove kiseline. Natrijeva sol toga spoja je atoksil, a acetilna modifikacija te soli arsacetin, koji ubija tripanosome (uzročnik bolesti spavanja!). Stvar izgledaće ovako:



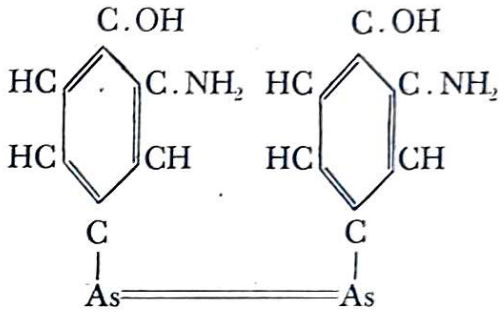


Jednako tako može se načiniti i derivat benzola, koji je uporedo fenol, a ima u para-položaju preostatak arsenove kiseline. Njegova će struktura biti ova:



Podvrgnemo li nitrovanju takav p-derivat fenola, to ćemo moći unijeti uz zgodne prilike još i jednu nitroskupinu, a ako

taj derivat redukujemo, to će nam se nesamo nitroskupine pretvoriti u aminoskupine, nego će se dvije molekule povezati u jednu i to preko arsena, koji je iz petorovaljanosti prešao zbog redukcije u trovaljani arsen. Dobićemo veću molekulu ove strukture:



Taj spoj, prema skupinama u njemu, možemo nazvati diaminodioksiarsenobenzol. Sa solnom kiselinom daje on kristalinski prah, koji se topi u vrućoj vodi, ali u toj otopini nije stabilan. Taj prah je poznati Ehrlichov lijek protiv luesa, koji nosi ime salvarsan. Od njega načinjene su modifikacije, koje se uspješnije mogu aplikovati u terapiji od izlaznoga, u vodi teško topljiva preparata, a to su neosalvarsan, srebrni salvarsan itd.

AROMATSKI SPOJEVI SMATRANI KAO DERIVATI TOLUOLA.

1. HALOGENI I HIDROKSILNI DERIVATI. Sam toluol nije ništa drugo, nego metilni derivat benzola ($C_6H_5 . CH_3$). Prema tome imamo u toluolu povezan jedan aromatski preostatak i jedan alifatski radikal. Zbog toga nijesu jamačno ni svi vodikovi atomi u toluolu (C_7H_8) jednakopravni prema onom, što smo dosada čuli o razlici između masnih i aromatskih spojeva. Vodikovi atomi metilne skupine mogu se relativno lako supstituisati drugim atomima i atomskim skupinama, pa tako dolazimo do novih aromatskih spojeva. Za njihov postanak nosi odgovornost promjena u metilnoj skupini, vezanoj za benzolov prsten.

Na prvome mjestu možemo vodikove atome zamijeniti u metilnoj skupini atomima halogenih elemenata, naročito klora. Prema tome, kod koje temperature i u koje vrijeme utječemo, da li utječemo na svijetlu ili u tami, kao i s kojom količinom halogenoga elementa klora, dobićemo mono-, di- ili triklortoluol. Oni će imati ovaj sastav:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl$$
$$C_6H_5 . CH . Cl_2$$
$$C_6H_5 . C . Cl_3$$

Supstitucija vodikovih atoma razvija se relativno vrlo lako, pa ćemo utjecajem klora u vodenoj tekućini na svijetlu brzo doći do posljednjeg supstitucijskog triderivata ($C_6H_5 . CCl_3$).

Ti su halogeni derivati toluola znatni za pripremu drugih spojeva analogno, kako smo to saznali u alifatskoj kemiji. Tako na pr. možemo po halogenom monoderivatu toluola prirediti spoj, koji ima ime benzilni alkohol i ima jednu

hidroksilnu skupinu, koja se nalazi namjesto jednoga vodikovog atoma u metilnoj skupini toluola; i to, benzilni alkohol nastaje prema ovoj reakciji:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl + AgOH = AgCl + C_6H_5 . CH_2 . OH$$

Benzilni alkohol po svojim svojstvima nalik je na alifatske jednoatomske alkohole. On je tekućina, koja vrije kod 206°. Svojstva alifatskih alkohola vezana su dakako za primarnu alkoholsku skupinu (. CH_2 . OH), ali i benzolov preostatak zadrži svoja karakteristična svojstva. Tako će, na pr. utjecajem koncentrovane sumporne kiseline na benzilni alkohol, stupiti kiselina najprije u reakciju s benzolovim preostatkom i ući u novi spoj onako, kako znamo iz benzolsulfonske kiseline. Nama je dobro poznato, da se primarne alkoholske skupine lako oksiduju u aldehidsku i kiselinsku skupinu! Tako je i benzilni alkohol, s obzirom na to, tijelo, koje se može lako oksidovati, a oksidacijom nastaju iz njega znatni produkti: benzaldehid ($C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H}$) i benzojeva kiselina ($C_6H_5 . COOH$).

2. BENZALDEHID, BENZOJEVA KISELINA I NJENI DERIVATI. Sam benzaldehid ($C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H}$) poznat je kao ulje gorkih badema. Tekućina karakteristično ugodna mirisa, koja vrije kod 179°, a nešto je teža od vode i u vodi se tek malo otapa. Poradi ugodna mirisa služi u parfimerijske svrhe.

Već smo kod cijanovodika čuli, da se u gorkim bademima nalazi glukozid amigdalin ($C_{20}H_{27}NO_{11}$), koji se utjecajem fermenta emulzina raspada u glukozu, cijanovodik i ulje gorkih badema ili benzaldehid. No kako je upotreba benzaldehida u parfimeriji vrlo mnogostrana, to ga priređuju i sintetskim putem. On se može na pr. prirediti iz spomenutoga diklorderivata toluola, koji nazivamo još i benzalklorid i to tako, da utječemo na nj vodom, uz nešto sumporne kiseline. Reakcija je ova:

$$C_6H_5 . CH . Cl_2 + HOH = 2\ HCl + C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H}$$

Dalje može se benzaldehid prirediti i direktnom oksidacijom samoga toluola, na pr. utjecajem manganova dioksida

(MnO_2) u prisustvu sumporne kiseline i malo bakrena sulfata. Bakreni sulfat služi kao katalizator! Po toj metodi prave tehnički benzaldehid naveliko.

Jednako kao što benzilni alkohol pokazuje i benzaldehid u kemijskom pogledu mnoga svojstva alifatskih aldehida. Tako na pr. redukuje kao i formaldehid amonijakovu otopinu srebra. Lako se oksiduje već utjecajem kisika iz uzduha na sunčanu svijetlu. Stvara adicione i supstitucijske produkte kao i alifatski aldehidi, na pr. adira cijanovodik i stvara karakterističan supstitucijski produkat s fenilhidrazinom.

Ali opstoje i izvjesne razlike spram alifatskih aldehida. Tako na pr. s amonijakom ne stvara benzaldehid aldehidski amonijak, nego jedan spoj, kojemu je ime h i d r o b e n z a m i d. Držimo da nastaje ovako:

$$3\ C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H} + 2\ NH_3 = 3\ HOH + N_2 . (C_6H_5 . CH)_3$$

No osobito se karakteristično razlikuje spram masnih aldehida po tome, što benzaldehid reaguje s lužinom, doduše u alkoholskoj tekućini tako, da se jedna njegova molekula oksiduje, dok druga bude redukovana; t. j. iz njega nastaje benzilni alkohol i kalijeva sol benzojeve kiseline prema ovoj reakciji:

$$2\ C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H} + KOH = C_6H_5 . CH_2 . OH + C_6H_5 . COOK$$

Sama b e n z o j e v a k i s e l i n a ($C_6H_5 . COOH$) pripada među najznatnije aromatske kiseline. Već smo kod pripreme osnovnoga aromatskog ugljikovodika spomenuli, da se iz benzojeve kiseline, dotično njezine natrijeve soli, može prirediti i sam benzol (C_6H_6). Povrh toga, benzojeva kiselina je relativno dosta raširena u prirodi. Tako je na pr. ima u mnogim smolama i balzamima, poglavito u smoli, nazvanoj b e n z o e. Dalje ulazi ona biljnom hranom i u životinjski organizam, pa se obično u njemu veže u spoj sa glikokolom. Taj spoj javlja se onda u mokraći, naročito kod biljoždernih životinja, ali ga ima i

u čovječjoj mokraći. Zove se h i p u r n a k i s e l i n a i l i b e n z o i l n i g l i k o k o l. I to zato, što nastaje u organizmu ovako:

$$C_6H_5 . COOH + \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}} . NH_2 =$$
$$= HOH + C_6H_5 . CO . HN . CH_2 . COOH$$

Kako vidimo, to je kiselina s benzoilnim radikalom ($C_6H_5 . CO .$) vezanim za preostatak aminooctene kiseline ili glikokola.

Iz tih prirodnih spojeva možemo izvaditi čistu benzojevu kiselinu. Ona se još i danas vadi iz smole benzoe, a nekada su je pače vadili i iz konjske mokraće (Acidum benzoicum ex urina paratum!). Iz smole benzoe dobivaju benzojevu kiselinu tako, da je smrve i pomiješaju s vodom. Tu mješavinu stave u veliku bocu, a onda kroz čep te boce tjeraju u tu mješavinu vodenu paru; ona će sa sobom ponijeti kroz hladilo i benzojevu kiselinu, premda ona vrije tek kod $+250^0$. Nama je taj postupak poznat kao destilacija vodenom parom!

Čista je benzojeva kiselina kruto tijelo, kristalizuje u listićima, a tali se kod $121{,}4^0$. Ima relativno visok parni tlak, zato rado sublimuje, i, kako smo čuli, može se predestilovati vodenom parom!

No benzojevu kiselinu možemo sintetski prirediti čitavim nizom načina, od kojih su neki samo od teorijske vrijednosti, a neki imaju praktičnu vrijednost. Tako smo već čuli, da se benzojeva kiselina može prirediti oksidacijom benzilnoga alkohola, dotično benzaldehida. No ta oksidacija može započeti odmah od toluola, što više i svaki drugi aromatski ugljikovodik, a jednako tako aromatski alkoholi ili aldehidi s jednom skupinom, vezanom samo za jedan ugljikov atom u benzolu, prelaze zgodnom oksidacijom u benzojevu kiselinu.

Kod diazonijskih soli čuli smo, da se iz diazonijskog klorida i kalijeva cijanida uz katalizator može načiniti b e n z o n i t r i l ($C_6H_5 . CN$). Osapunjenjem toga nitrila dolazimo do benzojeve kiseline prema nama poznatoj jednadžbi:

$$C_6H_5 . CN + \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = NH_3 + C_6H_5 . C\begin{matrix} OH \\ O|H| \\ |OH| \end{matrix} \rightarrow$$
$$\rightarrow HOH + C_6H_5 . COOH$$

No benzonitril možemo prirediti i drukčije. Tako na pr. destilacijom kalijeve soli benzolsulfonske kiseline s cijankalijem. Reakcija je ova:

$$C_6H_5 . S\begin{matrix} OK \\ =O \\ O \end{matrix} + KCN = K_2SO_3 + C_6H_5 . CN$$

Jednako tako može nam poslužiti za priredbu benzonitrila i monobrombenzol ($C_6H_5 . Br$). Za nj smo čuli, da se relativno najlakše može prirediti od svih monoderivata benzola; samo što se reakcija između kalijeva cijanida i monobrombenzola ne razvija onako lako i prosto, kako je to kod halogenih masnih monoderivata i kalijeva cijanida. Potrebna je i povišena temperatura (+200°) i poseban medij, a i zgodni katalizatori! Zato nam i ovdje izbija jasno na vidjelo razlika između masnih sinteza izvršenih halogenim derivatima i aromatskih. Ovo, što smo naveli za pripremu benzonitrila iz monobrombenzola, razlog je, da u aromatskoj kemiji rijetko posežemo za halogenim derivatima kao pomagalima u sintetske svrhe.

Od mnogobrojnih sinteza benzojeve kiseline spomenućemo još jednu. Ona je i teorijski interesantna. Vrši se tako, da se stave u reakciju benzol i nama već poznati otrovni plin fosgen. Ako se kod toga upotrebi aluminijev klorid kao katalizator, to ćemo dobiti:

$$C_6H_6 + Cl . CO . Cl = HCl + C_6H_5 . CO . Cl,$$

t. j. nastaće solna kiselina i benzoilklorid. Utjecajem vode na benzoilklorid pretvara se on u benzojevu kiselinu.

Od benzojeve kiseline mogu se prirediti mnogobrojni derivati. Tako na pr. ponajprije njene soli, koje se zovu benzoati; od njih se alkalijski benzoati, kao na pr. natrijev benzoat

($C_6H_5 . COONa$) lako u vodi tope. Zatim smo čuli, kako možemo doći do benzoilklorida ($C_6H_5 . CO . Cl$). Preostatak benzojeve kiseline, koji je nastao gubitkom hidroksilne skupine, zove se benzoilni radikal i mi smo ga upoznali kao sastavni dio hipurne kiseline. Osim navedenoga načina možemo hidroksilnu skupinu u benzojevoj kiselini zamijeniti klorom, kako nam je već otprije poznato utjecajem fosfornim halogenidima, na pr. fosfornim pentakloridom (PCl_5), ili utjecajem klora na benzaldehid ($C_6H_5 . C\begin{matrix} =O \\ H \end{matrix}$). Sam je benzoilklorid smrdljiva tekućina, koja vrije kod 194°. Služi analogno, kao i acetilklorid, za proces koji možemo nazvati prema acetilovanju benzoilovanje, t. j. unošenje benzoilnog radikala u nove spojeve.

Benzoilklorid može nam poslužiti za pripremu daljnih derivata benzojeve kiseline. Tako na pr., utječemo li na benzoilklorid amonijakom, to ćemo dobiti tijelo, koje se zove benzamid i nastaje prema ovoj jednadžbi:

$$C_6H_5 . CO . Cl + NH_3 = HCl + C_6H_5 . CO . NH_2$$

Benzamid je kruto tijelo, a talište mu je kod 130° C. Budući da je benzojeva kiselina jača od octene kiseline, to se u benzamidu mogu vodikovi atomi aminoskupine zamijeniti kovinama. Razlog je tome taj, što je utjecajem preostatka relativno jake kiseline, bazičan karakter cijeloga spoja potisnut sasvim u pozadinu.

Zatim možemo iz benzoilklorida prirediti i anhidrid benzojeve kiseline i to sasvim analogno, kako smo prije čuli, da se iz acetilklorida može prirediti anhidrid octene kiseline. Reakcija je u tom slučaju ovakva:

$$C_6H_5 . CO . Cl + NaOOC . C_6H_5 =$$
$$= NaCl + C_6H_5 . COO . OC . C_6H_5$$

ili strukturski napisano: $C_6H_5 . CO\begin{matrix} \\ >O \\ \\ \end{matrix}$
$C_6H_5 . CO$

Anhidrid je benzojeve kiseline kod obične temperature stalno tijelo, ali kuhanjem s vodom raspada se na benzojevu kiselinu.

Već smo upoznali benzonitril i njegovu vezu s benzojevom kiselinom, a sad ćemo istaći, da je to tekućina ugodna mirisa po gorkim bademima, koja vrije kod 191° i ima sva karakteristična svojstva alifatskih nitrila.

Naposljetku ćemo navesti, da benzojeva kiselina stvara s alkoholima estere, a kako je ester etilnoga alkohola s benzojevom kiselinom karakterizovan posebnim mirisom, to nam pripremanje toga estera služi kao reagens, u jednu ruku za benzojevu kiselinu, a u drugu ruku za bezvodni etilni alkohol. Zato ćemo se s pripremom toga estera sastati i u analitskoj kemiji.

3. DALJNI DERIVATI, NASTALI PROMJENOM METILNE SKUPINE U TOLUOLU. Ponajprije možemo navesti, da se na benzaldehid mogu nadovezati i neki aromatski ketoni. Tako na pr. acetofenon ($C_6H_5 . CO . CH_3$). Njega možemo dovesti u vezu s benzojevom kiselinom, što više njega i priređuju destilacijom smjese benzojeve i octene kiseline preko užarenoga torova oksida. Taj je keton kruto tijelo, ali se tali već kod +20°, a vrije kod 200°. U vodi se dosta teško topi, a u ostalim svojstvima podudara se sa svojstvima, što smo ih upoznali kod alifatskih mješovitih ketona. On je prema tome mješoviti keton, u kojemu se nalaze za ketonsku skupinu (. CO .) vezani jedan aromatski i jedan alifatski radikal. Ugodno miriše po sijenu, pa ga poradi toga upotrebljavaju u parfimeriji.

S benzojevom kiselinom dovodimo u vezu benzofenon ($C_6H_5 . CO . C_6H_5$). To je čisti aromatski keton, ali se po svim svojim svojstvima slaže s alifatskim ketonima, što više i metoda, kako ga priređujemo podsjeća nas na priredbu acetona. Benzofenon dobivamo naime suhom destilacijom kalcijeva benzoata (a aceton suhom destilacijom kalcijeva acetata!). Reakcija je ova:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . COO \\ C_6H_5 . COO \end{matrix}\right\rangle Ca = CaCO_3 + C_6H_5 . CO . C_6H_5$$

Benzofenon nastupa u dvije kristalinske modifikacije, od kojih je jedna stabilna i tali se kod 49°, dok je druga metastabilna i tali se kod 27°.

Tako smo upoznali benzaldehid, koji je predstavnik aromatskih aldehida, i dva aromatska ketona. Kako smo rekli, po svojim svojstvima oni se uglavnom slažu s alifatskim aldehidima i ketonima. Između ostaloga oni stvaraju supstitucijske derivate s hidroksilaminom ($NH_2 . OH$). Tako na pr. reaguje s tim tijelom benzaldehid ovako:

$$C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H} + H_2N . OH = H_2O + C_6H_5 . C\lessgtr^{N . OH}_{H}$$

To će reći, i od ovih aldehida i ketona možemo dobiti aldoksime, dotično ketoksime.

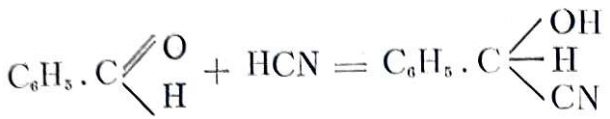
Sjetimo li se toluola ($C_6H_5 . CH_3$) i njegova monoklorderivata ($C_6H_5 . CH_2 . Cl$), to razbiramo, da možemo na mjesto klora unijeti i nitroskupinu. To ćemo postići ovom reakcijom:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl + AgNO_2 = AgCl + C_6H_5 . CH_2 . NO_2$$

Tako smo dobili spoj, koji možemo nazvati fenilnitrometan.

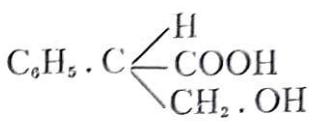
Razumije se samo sobom, da mjesto klora u monoklortoluolu možemo utjecajem kalijeva cijanida (KCN) dobiti i nitril ($C_6H_5 . CH_2 . CN$). Saponifikacijom toga nitrila prijeći će cijanova skupina u karboksilnu skupinu: dobićemo kruto tijelo, koje se tali kod 76° i zove se feniloctena kiselina ($C_6H_5 . CH_2 . COOH$).

Lako možemo da sebi zamislimo i oksifeniloctenu kiselinu, koja se zove bademova kiselina ($C_6H_5 . CHOH . COOH$). Ta kiselina je prirodna i ima je u bademima. Prirodna bademova kiselina je optički lijeva; bademova naime kiselina ima u sebi jedan asimetrijski ugljikov atom. To je upravo onaj, koji je preostao od metilne skupine toluola. No bademova kiselina može se prirediti iz benzaldehida. Kako nam je poznato benzaldehid, kao i svi aldehidi, adira cijanovodik. To se zbiva ovako:



Dobiveni nitril treba osapuniti: tako ćemo dobiti bademovu kiselinu. Sintetska bademova kiselina je inaktivna; ali se ona može analogno, kao i inaktivna vinska kiselina, spomoću plijesni Penicillium glaucum pretvoriti u desnu modifikaciju. U vodenoj otopini inaktivne kiseline plijesan izjede lijevu modifikaciju. U vezi s bademovom kiselinom i njenom optičkom aktivnošću možemo spomenuti još i to, da je kod nje, dotično kod njezina nitrila, koji smo naprijed upoznali, realizovana t. zv. asimetrijska sinteza. Obične sintetske metode za pripremu takvih spojeva, koji su u prirodi optički aktivni, dovode do optički inaktivnoga produkta. Kako smo kod vinske kiseline već kazali, Pasteur je iz inaktivne vinske kiseline (racemične!) odijelio desnu od lijeve kiseline spomoću alkaloida cinhonina. Desna i lijeva sol toga alkaloida ne topi se jednako u vodi. Budući da se i alkaloidi odlikuju optičkom aktivnošću, to je fizički kemičar Bredig alkaloidom kininom realizovao optički aktivnu sintezu nitrila bademove kiseline. Kod toga držimo, da je kinin utjecao kao poseban optički aktivan katalizator, i da je svojim prisustvom spriječio postanak desne i lijeve modifikacije usporedo, a dopustio postanje samo jedne. Tu pojavu, koja je uvijek zadavala brigu organskim sintetskim kemičarima — i zbog koje se još relativno kasno isticalo, da se ne može provesti realizovanje takvih optički aktivnih sinteza zato, što kod prirodnoga stvaranja dotičnih spojeva učestvuje još i naročita vitalna sila, dok kod umjetnih sinteza takve vitalne sile nema — nazivamo asimetrijskom sintezom. Danas se ona može realizovati još i izvjesnim fermentima ili encimima.

Na bademovu kiselinu možemo nadovezati daljnu jednu biljnu kiselinu, koja se nalazi u atropinu i također je oksikiselina. Samo, što ima u sebi posebnu primarnu alkoholsku skupinu, koja se nalazi namjesto jednoga vodikova atoma u metilnoj skupini toluola. Prema tome struktura tropa kiseline, kako se ona zove, jeste ovakva:



Prelazeći na daljne derivate toluola spomenućemo, da monoklortoluol ili benzilni klorid može da reaguje i s amonijakom prema ovoj reakciji:

Ovako nastali spoj zovemo benzilamin. Kako smo već kod postanja njegova napisali, on se lako veže za solnu kiselinu: a iz toga izlazi, da je on jaka baza. Inače je benzilamin kod obične temperature tekućina, koju možemo prirediti i redukcijom nama poznatoga nitroderivata toluolova ($C_6H_5 . CH_2 . NO_2$).

Naposljetku izmjene u metilnoj skupini toluola mogu se razvijati i u tom smjeru, pa da se čini, kao da je jedan vodikov atom u benzolu zamijenjen nezasićenim preostacima. Tako je na pr. poznat ugljikovodik stirol, koji se nalazi u drogi stiraks, jednoj patološkoj tvorevini platani srodnog drveta Liquidambar orientalis. Kemijski mu je sastav ovaj:

Stirol je tekućina ugodna mirisa, koja vrije kod 146°. Kako vidimo iz njegove strukture, upravo se ovdje nalazi namjesto jednoga vodikova atoma u benzolu, preostatak etilena.

Dođe li na to mjesto preostatak acetilena, onda dobijemo ugljikovodik imenom fenilacetilen. On ima ovaj sastav:

Na stirol možemo nadovezati još tri spoja. Ta tri spoja nastaju zamjenom jednoga vodikova atoma u etilenskoj njegovoj skupini najprije primarnom alkoholskom skupinom, zatim aldehidskom skupinom, koja je postala iz alkoholske i napokon karboksilnom skupinom. To su cimetni alkohol, cimetni aldehid i cimetna kiselina. Njihov je sastav prema tome ovaj:

$C_6H_5 . CH{=}CH . CH_2 . OH$

$C_6H_5 . CH{=}CH . C\lessgtr^{O}_{H}$

$C_6H_5 . CH{=}CH . COOH$

Cimetni alkohol i aldehid jesu mirisne tvari, koje se također nalaze u stiraksu. Cimetna se pak kiselina nalazi u balzamima i smolama (peruanski, toluanski balzam itd.). Ona se ondje nalazi kao ester. Struktura cimetne kiseline objašnjena je i na osnovi P e r k i n o v e sinteze iz benzaldehida i natrijeva acetata u prisustvu anhidrida octene kiseline. Ta sinteza razvija se ovako:

$$C_6H_5 . C\lessgtr^{O}_{H} + CH_3 . COONa =$$

$$= HOH + C_6H_5 . CH{=}CH . COONa$$

Kod te je sinteze zadatak anhidrida octene kiseline, da oduzme vodu i to tako, da tu vodu sastavlja kisik iz benzaldehida i dva vodikova atoma iz metilne skupine u natrijevu acetatu. Upravo zato je i došlo do postanja dvostrukoga veza!

Sama je cimetna kiselina kruto tijelo, koje kristalizuje u finim iglicama, koje se tale kod 34°, a u hladnoj se vodi teško tope. Poradi dvostrukoga veza u svojoj strukturi pokazuje ta kiselina svojstva nezasićenih spojeva, t. j. reakcije na dvostruki vez (s Br_2-vodom i s otopinom kalijeva permanganata i sode!).

POLIDERIVATI BENZOLA I NJEGOVIH HOMOLOGA.

1. POLIHALOGENI, POLINITRO- I POLISULFONSKI DERIVATI. Polideriveti benzola i njegovih homologa vrlo su mnogobrojni. Mi ćemo dakako moći promotriti tek najznatnije. No da dobijemo određen pregled u velikom mnoštvu tih najrazličitijih spojeva ići ćemo tako, da najprije promatramo takve polideriveti, gdje su zamijenjena dva ili više vodikovih atoma vezanih za benzolovu jezgru, jednakim elementarnim atomima ili skupinama. Zato ćemo ponajprije istaći, da se mogu načiniti benzolovi p o l i h a l o g e n i d e r i v a t i, što više, da uspijeva zamijeniti klorom u benzolu svih šest vodikovih atoma (C_6Cl_6). Klorisanje, dotično bromisanje benzola vrši se uz pomoć suhih spojeva klora, dotično broma sa željezom. Oni vrše kod toga zadatak katalizatora! To se vrši najzgodnije tako, da se u mješavinu benzola sa suhim željeznim prahom naprosto postepeno uvodi suhi elementarni klor, dotično dodaje, kap po kap, elementarni brom.

Od d i d e r i v a t a postaju tako lako p a r a-d e r i v a t i. Orto- i meta-diderivate treba prirediti obilaznim putem, preko diazonijskih soli. T r i d e r i v a t i najlakše nastaju u asimetrijskom položaju daljnim klorisanjem, dotično bromisanjem diderivata. Kako smo rekli, klorisanje ide sve do heksaderivata (C_6Cl_6), koji se zove J u l i n o v u g l j i č n i k l o r i d. To je kruto tijelo, u obliku bezbojnih iglica, a ističe se velikom stabilnošću. Ono nastaje i klorisanjem drugih benzolovih derivata; to će reći, da klor može istisnuti ostale skupine, vezane za benzolov prsten.

P o l i n i t r o d e r i v a t i nastaju od benzola tako, da se nitrovanje vrši dimljivom dušičnom kiselinom kod povišene temperature. Tako možemo prirediti d i n i t r o b e n z o l i to najvećim dijelom nastaje m e t a-d e r i v a t. Ako se nitrovanje

vrši kod 140° C, nesamo dimljivom dušičnom kiselinom, nego i uz pomoć dimljive sumporne kiseline, koja — kako nam je poznato — služi kao pomagalo kod nitrovanja, onda uspijeva načiniti i trinitroderivat benzolov i to u simetrijskom položaju. Dalje od tri nitroskupine ne može se vezati za benzolov prsten. Trinitrobenzol, naročito u simetrijskom položaju, pokazuje vanrednu gibljivost i mogućnost lakog zamjenjivanja preostalih još vodikovih atoma u benzolu s drugim elementima i radikalima. Još ćemo spomenuti, da polazi za rukom načiniti i simetrijski trinitrotoluol, koji se pomiješan s amonijevim nitratom ($NH_4 . NO_3$) upotrebljava kao eksploziv, pod imenom trotil.

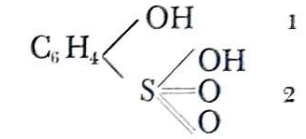
Sulfonovanje benzola i njegovih homologa također se može sprovesti tako, da dobijemo di- pače i tribenzolsulfonsku kiselinu. Dalje od triderivata također ne ide. U tu svrhu treba realizovati posebne uvjete, a to su u prvom redu, povišena temperatura, što jača sumporna kiselina i napokon srebrni sulfat (Ag_2SO_4) kao katalizator.

2. POLIHIDROKSILNI DERIVATI ILI VIŠEVALJANI FENOLI. Nama je već poznato, kako u aromatskoj kemiji zamjenjujemo vodikov atom, vezan za ugljik u prstenu, s hidroksilnom skupinom. Dosada smo upoznali samo spoj s jednom takvom hidroksilnom skupinom. To je obični fenol ili karbolna kiselina. No iz prirodnih produkata, a i umjetno mogu se načiniti takvi hidroksilni derivati benzola i njegovih homologa, u kojima se nalaze dvije, pače i tri hidroksilne skupine, vezane direktno za ugljik u prstenu. Te spojeve zovemo viševaljani fenoli.

Dvovaljani fenoli, kao derivati benzola, opstoje dakako u tri izomerne modifikacije. Dvovaljani fenol, gdje stoje hidroksilne skupine u orto-položaju zove se pirokatehin, a njegovu formulu možemo zbijeno napisati ovako:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH & 1\\ OH & 2\end{matrix}$$

To tijelo je kristalinska krutina, tališta kod 104°, u čistu je stanju bijele boje, i lako se u vodi topi. Ako je ta vodena otopina alkalijska, to se ona oboji na uzduhu najprije zeleno, a onda crno. Uopće su dvovaljani fenoli karakterizovani time, da se pod utjecajem kisika iz uzduha brzo i lako mijenjaju. Sam pirokatehin može se prirediti umjetno tako, da se kao izlazno tijelo uzme obični fenol. Sulfonovanjem običnoga fenola nastane orto-fenolsulfonska kiselina ovoga sastava:



Ako pak na nju utječemo krutim kalijevim hidroksidom (KOH) kod povišene temperature, to će tim taljenjem nastati pirokatehin. Njega ima i u mnogim prirodnim smolama!

Od njegovih kemijskih svojstava istaknućemo naročito, da utječe reduktivno; tako može već kod obične temperature da iz vodenih otopina srebrnih soli redukuje elementarno srebro. Kako se vlada spram feriklorida i olovnoga acetata navešćemo niže u preglednoj tabeli!

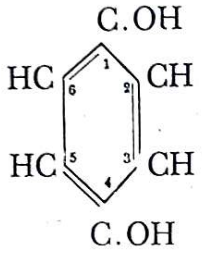
Još možemo samo spomenuti, da se od njega odvode zamjenom vodika u hidroksilnoj skupini s metilnim radikalom dva spoja, koja su poznata po svojoj upotrebi. Monometilni derivat je guajakol $\left(C_6H_4\begin{matrix}O . CH_3\\ OH\end{matrix}\right)$, tijelo upotrebljavano u medicini, koje obično vade iz katrana bukova drveta, jer se ondje nalazi u dosta velikoj količini. Dimetilni derivat zove se veratrol i služi poradi ugodna mirisa u parfimeriji. Sastav mu je ovaj:

$$C_6H_4\begin{matrix}O . CH_3\\ O . CH_3\end{matrix}$$

Dvovaljani fenol, gdje su hidroksilne skupine u meta-položaju, jeste poznato tijelo pod imenom rezorcin. Njega prireduju naveliko u tehnici — on služi na pr. za pripremu boja — tako, da tale meta-benzoldisulfonsku kiselinu s kalijevim hidroksidom. U čistu stanju rezorcin je također bezbojno kristalinsko tijelo, kojemu je talište kod 119°: ali se u uzduhu brzo

mijenja. Lako se otapa u vodi. U kemijskom obziru karakteristična je reakcija s ferikloridom. Služi mnogo i kao lijek.

Napokon, dvovaljani fenol s hidroksilnim skupinama u para-položaju ima ime hidrokinon. Njegova je struktura prema tome ovakva:



$= C_6H_4 \begin{matrix} OH & 1 \\ OH & 4 \end{matrix}$

Ime mu potječe odatle, što se lako oksiduje u kinon tako, da gubi oba vodika iz svojih hidroksilnih skupina. O pripremi kinona iz drugih tjelesa biće govora poslije, a sad ćemo istaći, da je najzgodnija metoda za dobivanje hidrokinona redukcija kinona. Hidrokinon također je bezbojno kristalinsko tijelo, koje se u uzduhu mijenja zato, jer utječe reduktivno. U vodi se lako topi, a takva vodena otopina služi kod fotografisanja kao reduktivno sredstvo. Talište mu je najviše od svih dvovaljanih fenola, t. j. kod 170°.

Ta tri dvovaljana fenola možemo razlikovati ovim pregledno napisanim reakcijama s ferikloridom i olovnim acetatom:

Reagens:	Pirokatehin	Rezorcin	Hidrokinon
$FeCl_3$	zeleno	tamnovioletno	tamno
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	bijeli talog	ništa	$+NH_3$ bijeli talog

To će reći, da hidrokinon tek dodatkom amonijaka daje također bijeli talog, kao i pirokatehin. No taj talog mijenja svoju boju, jer sam hidrokinon dodatkom amonijaka prelazi u komplikovane spojeve, koji su crvenosmeđe obojani.

Od toluola ($C_6H_5 . CH_3$) također se odvode dvovaljani fenoli dotično krezoli. Takav je na pr. u simetrijskom položaju orcin, kojemu možemo zbijeno napisati formulu ovako:

$C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 & 1 \\ OH & 3 \\ OH & 5 \end{matrix}$

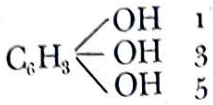
Taj orcin od vrijednosti je zato, što je njegov derivat onaj indikator, kojim se vrlo mnogo služimo u kemiji, a to je lakmus. Sam lakmus priređuju iz jednoga lišaja, koji se zove Roccella tinctoria, i to tako, da taj lišaj, a i nekoje njemu srodne vrste fermentuju uz dodatak amonijaka i potaše.

Trovaljani fenoli imaju u sebi tri hidroksilne skupine i opet opstoje u tri izomerije. Onaj trovaljani fenol, koji ima hidroksilne skupine u vicinalnom položaju, poznato je tijelo pod imenom pirogalol. Ime mu potječe odatle, što ga priređuju zagrijavanjem jedne prirodne kiseline, a to je galna kiselina. Odnos i postanak pirogalola iz galne kiseline prikazuje se ovako:

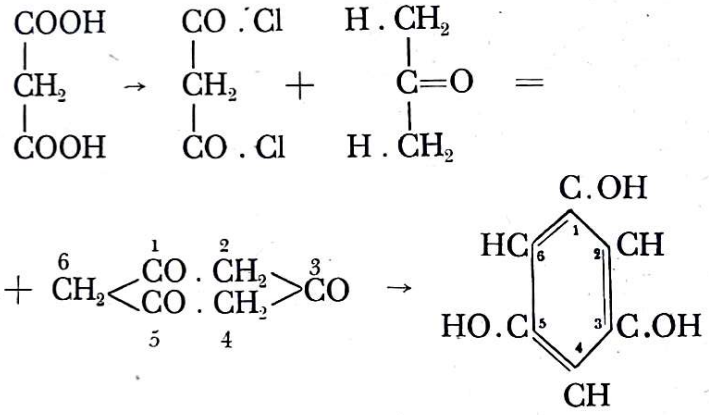
$$C_6H_2 \begin{matrix} COOH & 1 \\ OH & 3 \\ OH & 4 \\ OH & 5 \end{matrix} - CO_2 = C_6H_3 \begin{matrix} OH & 3 \\ OH & 4 \\ OH & 5 \end{matrix}$$

Sam pirogalol je bijelo kristalinsko tijelo, koje se tali kod 132°, a u vodi se lako rastapa. Na uzduhu se brzo mijenja utjecajem kisika iz uzduha. To vezanje kisika je tako potpuno, da njegova alkalijska vodena otopina služi za apsorpciju kisika kod analize plinova. Tako na pr., zatvorimo li u jedan veliki cilindar, ispunjen do polovine alkalijskom otopinom pirogalola, uzduh, pa onda sadržaj dobro mućkamo, to ćemo vidjeti, kako će tekućina poprimati sve tamniju i tamniju smeđu boju; ujedno nestajaće kisika iz zatvorenoga uzduha. Pirogalol utječe prema tomu jasno reduktivno, pa se i u tu svrhu u praksi upotrebljava: na pr. kao razvijač kod fotografisanja, zatim kao sredstvo za bojenje kose itd.

Trovaljani fenol s hidroksilnim skupinama u simetrijskom položaju zove se floroglucin. Njegovu zbijenu formulu možemo napisati ovako:



To je kristalinsko tijelo, koje kristalizuje s dvije molekule vode, a talište mu je kod 217°. Floroglucin se nalazi u različitim prirodnim smolama, pa ga i priređuju iz njih taljenjem s kalijevim hidroksidom. Njegova vodena otopina reaguje s feriklloridom tako, da se oboji tamnovioletno, kao i rezorcin. Interesantno je, da se kod sinteze floroglucina može pokazati, da je on nastao intramolekulskim razmještajem jednoga oksiderivata cikloheksana. Ta se sinteza vrši preko malonske kiseline i acetona i može se prikazati ovako:



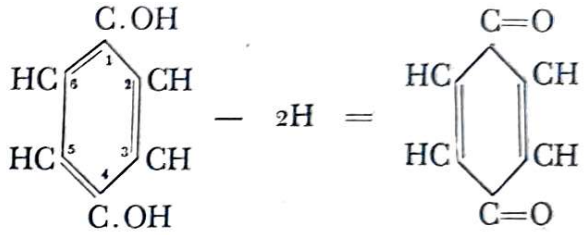
Zagrijavanjem cikloheksanova derivata u prisustvu kalcijeva karbonata prelazi on u floroglucin.

Napokon, kao treći je asimetrijski trovaljani fenol, koji možemo nazvati oksihidrokinon, i to zato, što ga možemo prirediti iz kinona i iz hidrokinona. Taljenjem hidrokinona s natrijevim hidroksidom prelazi on u oksihidrokinon.

Zato možemo ovdje odmah nadovezati nekoliko riječi o kinonima. To su spojevi, što ih možemo prirediti nesamo oksidacijom hidrokinona, kojom nastaje benzokinon ($C_6H_4O_2$), nego oni nastaju i oksidacijom drugih para-derivata benzolovih. Pače i oksidacijom anilina, spomoću kromova trioksida (CrO_3). Tako ih je najlakše i prirediti!

Sami kinoni jesu žuto, poput zlata, obojani spojevi, ističu se bodljivim mirisom i sposobnošću oksidacije.

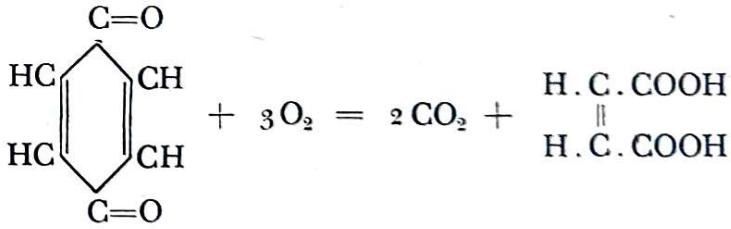
Interesantna je njihova struktura poradi toga, što u njoj nemamo tipski benzolov prsten, nego on prelazi u t. zv. kinoidni prsten. Polazeći od hidrokinona možemo sebi stvar strukturski predočiti ovako:



Da benzokinon zaista ima u sebi ovako građeni prsten, služe nam između ostaloga naročito ovi dokazi:

1. Što može adirati četiri atoma broma.

2. Što uz pomoć posebnih oksidacijskih sredstava i to utjecajem natrijeva ili kalijeva persulfata u prisustvu srebrnoga sulfata (Ag_2SO_4) i sumporne kiseline benzokinon prelazi u maleinsku kiselinu. Tu oksidaciju možemo sebi predočiti strukturski ovako:



Tako smo upoznali dvo- i trovaljane fenole i s njima u vezi kinone. Još nam je dodati, da uspijeva privezati za benzolovu jezgru i više od tri hidroksilne skupine, pače poznat je i spoj sa šest hidroksilnih skupina, koji nazivaju heksaoksibenzol [$C_6(OH)_6$]. Mi smo već u anorganskoj kemiji, kod pripreme elementarnoga kalija, redukcijom potaše ugljem spomenuli, da kod te redukcije može nastati spoj $C_6.(OK)_6$, koji nastaje di-

rektno iz elementarnoga kalija i ugljikova monoksida, a eksplozivan je. Taj spoj može se smatrati derivatom heksaoksibenzola!

3. AROMATSKE KISELINE S VIŠE KARBOKSILNIH SKUPINA. Prema našem promatranju poliderivata mi smo sebi stavili za zadatak, da najprije uočimo takve poliderivate, koji imaju u sebi jednake atome, dotično atomske skupine. Zato ćemo sada istaći, da ima i aromatskih kiselina, koje možemo smatrati derivatima benzola, gdje je dva ili više vodikovih atoma zamijenjeno karboksilnim skupinama. Prva je od takvih kiselina dvobazična aromatska kiselina, koja se zove f t a l n a k i s e l i n a. Ona ima u orto-položaju dvije karboksilne skupine, pa joj zato možemo zbijeno napisati strukturnu formulu ovako:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH & 1\\ COOH & 2\end{matrix}$$

Ftalna kiselina je kruto kristalinsko tijelo, lako se topi u vodi, ali u vrućoj, dalje u alkoholu i u etru. Dobiva se oksidacijom mnogih benzolovih derivata, koji imaju dvije jednake, ili dvije različite skupine u orto-položaju. Ta oksidacija vrši se bilo dušičnom kiselinom, bilo kalijevim permanganatom. Kromova kiselina razara takve diderivate sve do ugljičnoga dioksida i vode. Tehnička metoda za pripremu ftalne kiseline sastoji se u tome, da se naftalinove ($C_{10}H_8$) pare, pomiješane s uzduhom prevode kod temperature od 400—500° preko vanadijeva pentoksida (V_2O_5) kao katalizatora. Ta je tehnička metoda od znaćenja zato, što se iz ftalne kiseline priređuje antranilna kiselina, a ta služi za pripremu umjetnoga indiga, kako ćemo to poslije čuti.

Ftalna kiselina služi i za pripremu njenih različitih prostih derivata. Već samim zagrijavanjem gubi ona lako vodu i prelazi u anhidrid ftalne kiseline, kojemu možemo dati ovu zbijenu strukturu prema njegovu postanku:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ CO\,OH\end{matrix} = HOH + C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O$$

Utječemo li na ftalnu kiselinu fosfornim pentakloridom (PCl_5), to će poći za rukom zamijeniti njene dvije hidroksilne skupine klorom, pa ćemo dobiti f t a l i l k l o r i d, koji ima ovu formulu:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,.\,Cl\\ CO\,.\,Cl\end{matrix}$$

Utječemo li dalje na ugrijani anhidrid ftalne kiseline amonijakom, to ćemo dobiti f t a l i m i d, prema ovoj jednadžbi, kod koje polazimo direktno od ftalne kiseline:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O + H_3N = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>NH$$

Ftalimid je ono tijelo, od kojega lako dolazimo do antranilne, naprijed spomenute kiseline, znatne za pripremu umjetnog indiga. Kao osobito vrijedni derivati ftalne kiseline jesu f t a l e i n i. Zagrijavamo li fenole i koncentrovanu sumpornu kiselinu zajedno sa ftalnom kiselinom, to ćemo dobiti ftaleine, spojeve koji nastupaju i kao posebne boje. I to, ako uzmemo obični f e n o l, dobićemo f e n o l f t a l e i n ovako:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O + \begin{matrix}H\,.\,C_6H_4\,.\,OH\\ H\,.\,C_6H_4\,.\,OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}C\begin{matrix}C_6H_4\,.\,OH\\ C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}\\ CO\end{matrix}>O$$

Fenolftalein je nama poznati indikator za konstataciju lužnate reakcije. To je bijelkast prašak, ne topi se u vodi, no poradi svoga fenolskog karaktera topi se u lužinama intenzivnom crvenom bojom. On se kao indikator upotrebljava obično otopljen u alkoholu.

Uzmemo li za tu reakciju dvovaljani fenol r e z o r c i n, to će nastati analogan spoj, koji ima ime f l u o r e s c e i n. Odlikuje se intenzivnom sposobnošću fluorescencije, koju pokazuje u alkalijskoj otopini. Njegova je naime otopina crvena, a fluoreskuje sjajno žućkastozeleno. Za promatranje takve fluorescencije upotrebljavamo zgodno epruvete, kojima je jedan dio

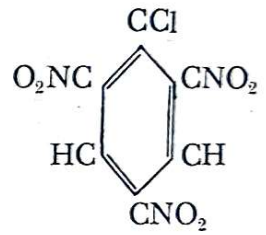
stijenke od dna do vrha crn. Budući da se ta fluorescencija pokazuje već u minimalnim količinama, to dakako služi navedena reakcija u jednu ruku za dokazivanje prisustva rezorcina, a u drugu ruku, za dokazivanje nazočnosti ftalne kiseline i njena anhidrida.

Utjecajem broma na fluorescein nastaje tetrabromfluorescein ($C_{20}H_6O_6Br_4K_2$), koji je poznat pod imenom e o z i n. To je mnogo upotrebljavana lijepa crvena boja!

Nakon ftalne kiseline, koja je dvobazična, slijedile bi kiseline s tri, četiri, pače i šest karboksilnih skupina, vezanih za benzolov prsten. Mi ćemo ovdje spomenuti samo h e k s a k a r b o n s k u k i s e l i n u, koja se zove m e l i t n a k i s e l i n a. To je dakle kiselina, gdje je za benzolovu jezgru namjesto šest vodikovih atoma vezano šest karboksilnih skupina [$C_6(COOH)_6$]. Melitnu kiselinu možemo prirediti oksidacijom amorfnoga ugljа s kalijevim permanganatom u alkalijskoj tekućini. Interesantno je, da njene aluminijeve soli ($C_{12}O_{12}Al_2 . 18\ H_2O$) ima kao m i n e r a l a u nalazištima smeđega ugljа. Zagrijavamo li melitnu kiselinu s vapnom, to ona stvara benzol. Melitna kiselina i njena veza s amorfnim ugljem govori još i zato — kako smo to već spominjali — da je struktura amorfnoga ugljа, t. j. razmještaj ugljikovih atoma u njemu, analogna razmještaju ugljikovih atoma u benzolovu prstenu.

BENZOLOVI POLIDERIVATI S RAZLIČNIM SKUPINAMA.

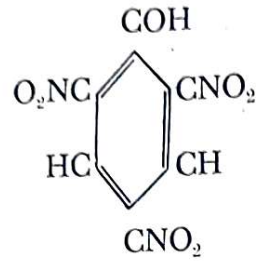
1. SUPSTITUISANI FENOLI. Na prvo mjesto došli bi dakako halogeni derivati benzola, koji uz halogene atome imaju još i druge skupine. No od njih spomenućemo samo spoj koji ima ovu strukturu:



Kako razbiramo, uz jedan klorov atom nalaze se ovdje 3 nitroskupine. Taj se spoj zove p i k r i l k l o r i d, jer stoji blizu pikrinskoj kiselini, koju ćemo naskoro upoznati. On u nju vrlo lako i prelazi već utjecajem vruće vode! To će reći, da je klorov atom u tome položaju, dakle u p a r a - p o l o ž a j u spram jedne nitroskupine, vrlo gibljiv. Nitroskupine u pikrilkloridu imaju simetrijski položaj.

Mnogo su znatniji s u p s t i t u i s a n i f e n o l i. Mi smo već čuli, da pod utjecajem na pr. broma na fenol nastaje odmah t r i b r o m f e n o l. Uz zgodne uvjete može se u fenol unijeti dakako i samo j e d a n h a l o g e n i atom. Prema tome bismo dobili benzolov d i d e r i v a t, koji bi opstojao u tri izomerije. Orto- i meta-bromfenoli jesu kod obične temperature tekućine, para-bromfenol je već kruto tijelo.

Dalje slijede n i t r o f e n o l i. Uz zgodne uvjete može se unijeti u fenol najprije jedna, onda dvije i napokon tri nitroskupine. Najznatniji takav nitrofenol je t r i n i t r o f e n o l, koji ima analognu strukturu pikrilkloridu:



To je pikrinska kiselina. Ona se može prirediva ti vrlo različito, što više, čitav niz životinjskih i biljnih tvari, kao na pr. svila, koža, različne smole, indigo itd. kuhane s koncentrovanom dušičnom kiselinom daju pikrinsku kiselinu. No svakako je najprostija metoda nitrovanje fenola. U tu svrhu otopimo najprije fenol u jakoj sumpornoj kiselini, a onda oprezno lijevamo tu otopinu u koncentrovanu dušičnu kiselinu. Potenciramo li jakost sredstava za nitrovanje do krajnjih granica, to se nitrovanje neće razvijati dalje od pikrinske kiseline. Zato je ona posljednji produkat nitrovanja i zato ona može da nastane iz različitih prirodnih produkata, u kojima se jamačno u strukturi nalazi jedan ili više benzolovih prstena.

Pikrinska kiselina je kruto kristalinsko tijelo, svjetložućkaste boje. Talište joj je kod 122°. Od ostalih svojstava istaknućemo, da se u vodi topi, vodena je otopina intenzivnije žute boje od same krutine, gorka je ukusa i kisela karaktera. Prema tome pikrinska se kiselina, kao fenol, jače disocira od običnoga fenola, a anion njen žute je boje. Dalje je znatno svojstvo pikrinske kiseline, da se naglim zagrijavanjem raspadne. Ona je eksplozivna, a još su eksplozivnije soli, pikrati, naročito amonijev pikrat. Taj pikrat je sastojina eksploziva poznatoga pod imenom melinit.

S pikrinskom kiselinom sastajemo se i u analitskoj kemiji; ona na pr. koaguliše proteine i oboji ih žuto. Njena kalijeva sol služi kao žuta boja, naročito za kožu i drvo, pa se tom bojom i kod nas služe. To svojstvo bojenja kože pokazuje se također in vivo. Prema tome može na pr. čovjek izazvati umjetnu žuticu (icterus) uzimanjem malenih doza kalijeva pikrata — dakako samo po spoljašnjem izgledu! Još ćemo spomenuti, da

otopina pikrinske kiseline s otopinom kalijeva cijanida prelazi u crvenu boju, a tu boju pripisuju postanju t. zv. izopurpurne kiseline.

Fenol može se i sulfonovati. Kad otapamo fenol u jakoj sumpornoj kiselini nastaje orto- i para-fenolsulfonska kiselina. Sulfonovanje teče lakše, negoli kod samoga benzola.

Naposljetku možemo još spomenuti, da se utjecanjem dušičnaste kiseline na fenol stvara nitrozofenol. Prema jednadžbi:

$$C_6H_4{<}^{H}_{OH} + HONO = C_6H_4{<}^{NO}_{OH} + HOH$$

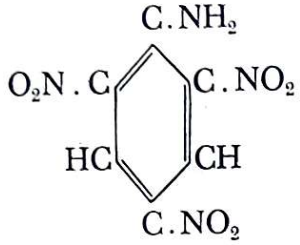
To su bijeli listići, u uzduhu se brzo mijenjaju, a zagrijavanjem se rasprsnu.

2. SUPSTITUISANI ANILINI. Utjecajem halogenih elemenata na anilin možemo pored aminoskupine, vezati za benzol još i njihove atome. Tako smo već čuli, da možemo bromnom vodom od anilina načiniti tribromanilin. No mi možemo relativno lako unijeti i samo jedan atom, na pr. klora; za to treba udesiti zgodne prilike. Tako na pr., da uzmemo acetanilid ($C_6H_5.NH.CO.CH_3$), otopimo ga u ledenoj octenoj kiselini i u tu otopinu polako uvodimo klor. U tim prilikama stvoriće se uglavnom para-derivat.

Dalje su poznati, kao supstituisani anilini, lijepo žuto obojani spojevi, što ih možemo nazvati nitranilini. U njima imamo pored aminoskupine jednu ili više nitroskupina. Do nitranilina ne možemo doći prostim nitrovanjem anilina! Koncentrovana dušična kiselina oksidovala bi aminoskupinu. Zato je potrebno i opet tu aminoskupinu zaštititi, a to možemo najzgodnije tako, da uzmemo acetanilid i podvrgnemo ga nitrovanju. Poslije možemo taj acetanilid lako rastaviti u octenu kiselinu i u nitranilin. Anilin može se nitrovati samo ako je nazočno mnogo sumporne kiseline. U tom slučaju nastaju otprilike u jednakim količinama meta- i para-nitranilin, a samo malo orto-nitranilina, dok kod upotrebe acetanilida nastaje uglavnom para-nitranilin. Kako smo rekli, orto-, meta- i para-nitranilin jesu žuti kristali, teško se u vodi tope, a lako u alkoholu. Bazi-

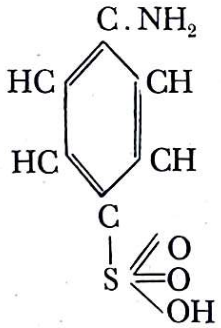
čan je karakter znatno oslabljen, zbog prisustva nitroskupine u njima. Tališta su im kod 71°, kod 114° i kod 147°.

U anilin možemo uvesti i više nitroskupina. Opet je ovdje od vrijednosti trinitroanilin, koji ima analogan sastav pikrinskoj kiselini, pa ga zato zovu pikramid. Njegova je struktura ovakva:



Jednako onako, kao i u pikrilkloridu, jeste aminoskupina, zbog toga što je u para-položaju, vrlo pokretljiva, t. j. lako se može zamijeniti drugim skupinama.

Poznati su i spojevi, u kojima nalazimo pored aminoskupine još i preostatak sumporne kiseline. Od njih je najznatnija para-aminobenzolsulfonska kiselina, koja se zove sulfanilna kiselina. Njezina je struktura ovakva:



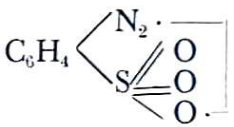
Nju priređuju naveliko, jer služi za dobivanje azoboja. Najprostija je metoda zagrijavanjem anilinskog sulfata, prema jednadžbi:

$$C_6H_5 . NH_2 . H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 & 1 \\ SO_3H & 4 \end{matrix}$$

To je kruto tijelo i teško se topi u hladnoj vodi. Bazična svojstva anilina su u tom spoju zbog ulaska preostatka sum-

porne kiseline skoro sasvim utrnula, što više, od toga supstituisanoga anilina poznate su soli, što ih čini s bazama preostatak sumporne kiseline. Kako nam je poznato, taljenjem sulfonskih kiselina s kalijevim hidroksidom stupa namjesto preostatka sumporne kiseline hidroksilna skupina. Kod sulfanilne kiseline to se ne događa! Ona se vraća u anilin. Budući da ima obje svoje karakteristične skupine u para-položaju, to oksidacijom kromovim trioksidom (CrO_3) prelazi u kinon.

Osobito je znatno za sulfanilnu kiselinu, da iz nje, t. j. iz vodene otopine njezine natrijeve soli i natrijeva nitrita ($NaNO_2$), kad ih izlijemo u razrijeđenu sumpornu kiselinu, nastaje jedan diazonijski spoj, koji je od velike vrijednosti za pripremu azoboja. On se u tim prilikama izluči u obliku neke unutrašnje soli, koja se u vodi teško topi. Toj soli dajemo formulu:

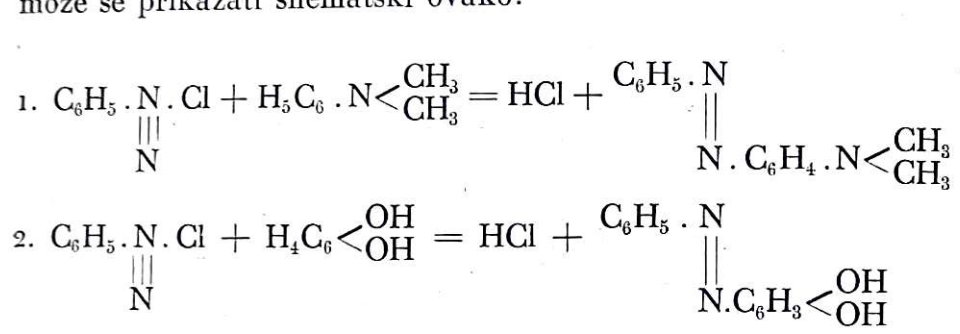


Napokon ćemo još spomenuti, da sulfanilna kiselina služi kao sastavni dio Ehrlichova diazo-reagensa, s kojim ćemo imati posla u analizi mokraće.

Uz anilinsku skupinu u anilinu može se naći još jedna ili više hidroksilnih skupina. Takvi se spojevi zovu aminofenoli. Oni se najlakše dobivaju redukcijom nitrofenola. To su bezbojni listići, koji se u uzduhu brzo oksiduju i prelaze u smolastu masu. Najznatniji od njih je para-aminofenol, koji obično priređuju iz para-nitrofenola, dotično iz samoga nitrobenzola, elektroredukcijom u sumpornoj kiselini. Alkalijska otopina para-aminofenola oboji se brzo tamno, ali je u prisustvu natrijeva sulfita (Na_2SO_3) stalna. Takva otopina služi pod imenom rodinal kao razvijač kod fotografisanja.

3. AZOBOJE. U vezi sa supstituisanim anilinima, dotično još većma s polianilinima, stoji grupa vrlo znatnih anilinskih boja, koje se prave iz diazonijskih soli, pa se zato zovu azoboje. Broj tih boja vrlo je velik i njima se najraznoličnije mogu obojati tvari najraznoličnijega biljnoga i životinjskog podrijetla, t. j. jednako svila i vuna, kao i pamuk i platno.

Mi se na ovome mjestu dakako ne možemo upuštati u potanje prikazivanje pripreme tih boja, nego ćemo se zadovoljiti s nekoliko općenitih pogleda. Ponajprije ćemo istaći, da se azoboje uglavnom dijele u dvije skupine. U prvu skupinu pripadaju b a z i č n e b o j e, koje nastaju utjecajem anilina, dotično njegovih derivata na diazonijske soli, a u drugu k i s e l e b o j e, koje nastaju utjecajem fenola na diazonijske soli. Obično se ne upotrebljava sam anilin, nego njegov d i m e t i l n i d e r i v a t, koji nastaje zamjenom dvaju vodikovih atoma u aminoskupini metilnim radikalima. Postanak jedne i druge skupine tih boja može se prikazati shematski ovako:



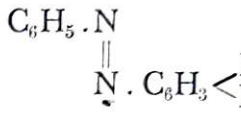
Prva reakcija izvodi se, bilo u vodenoj otopini jednoga i drugog reagensa, bilo — a to je rjeđe — u alkoholu. Diazonijsku sol treba hladiti ledom i onda joj polako dodavati anilin, dotično navedeni njegov derivat. Reakcija se kod toga postepeno vrši u smjeru gore navedene sheme. Kako kod toga nastaje slobodna solna kiselina, potrebno ju je neprestano neutralizovati i onda na svršetku sam nastali produkat, koji je k o l o i d s k o g a karaktera i s o l i t i, t. j. oboriti iz vodene otopine dodatkom kuhinjske soli. Složena boja onda se sabere, pa se šalje u trgovinu, bilo kao polutekuća masa, bilo da se iz nje istisne voda i onda smrvi i osuši kao amorfan obojani prah.

Sasvim analogno uglavnom radi se i kod pripreme kiselih boja.

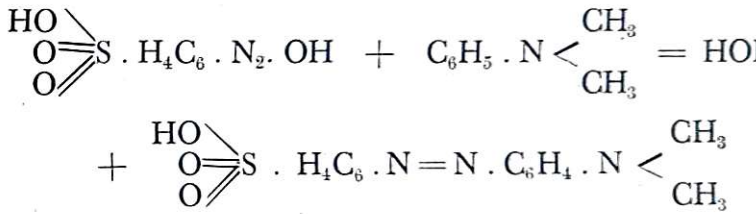
Broj tako priređivanih azoboja vrlo je velik, i one premašuju množinom sve ostale prirodne i umjetne boje! Mi ćemo navesti tek nekoje od njih. Tako je na pr. najprostija bazična boja a n i l i n s k o ž u t i l o. Njezin postanak označen je prije napi-

sanom shemom, samo što se u tom najprostijem slučaju ne uzima supstituisani anilin, nego sam anilin.

Iz diazonijskoga klorida i metafenilendiamina dobije se boja poput crvenkastih iglica, a zove se h r i z o i d i n i ima prema svomu postanju ovaj sastav:



Kod bazičnih boja možemo još spomenuti jednu nešto komplikovaniju. Ona se zove h e l i a n t i n i nastaje ovako:



Tu smo boju i njezin shematski postanak naveli zato, jer je njena n a t r i j e v a s o l, što nastaje zamjenom vodika u preostatku sumporne kiseline natrijem, nama poznati indikator m e t i l o r a n ž. Lužnata je njegova otopina žuta, a s kiselinama se promijeni u crvenu!

Od k i s e l i h boja možemo spomenuti na pr. r e z o r c i n s k o ž u t i l o. Ono nastaje analogno kao i heliantin iz onakvoga diazonijskoga sulfonovanog hidroksida, utjecajem nama poznatoga dvovaljanoga fenola, rezorcina. Ostali fenoli stvaraju također s diazonijskim solima analogno građene kisele azoboje.

Naposljetku ćemo još spomenuti, da se azoboje jakom redukcijom, na pr. kositrom i solnom kiselinom raspadaju u aminospojeve. Takvim rastvaranjem može se saznati pobliže i u komplikovanim slučajevima njihova konstitucija i način postanja. Prema svemu tomu, azoboje s teorijskoga i praktičnoga gledišta čine jedno posebno poglavlje aromatske sintetske kemije! U tom području rade u prvom redu velike organske ke-

mijske tvornice, koje su snabdjevene najmodernijim naučnim kemijskim laboratorijima. One uposluju nesamo velik broj tehničkih kemičara, nego i teorijskih!

4. SUPSTITUCIJSKI DERIVATI BENZOJEVE KISELINE. U benzojevoj kiselini mogu se također uz karboksilnu skupinu namjesto preostalih vodikovih atoma vezanih za benzolovu jezgru unijeti drugi atomi i nove atomske skupine. Ponajprije, benzojeva se kiselina može direktno klorisati uz feriklorid kao katalizator. Kod toga nastaje komplikovana smjesa kiselina, iz koje se kao monoklorderivat može izolovati meta-klorbenzojeva kiselina $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\Cl\end{matrix}\ \begin{matrix}1\\3\end{matrix}$. Ta kiselina može se načiniti i drugim putovima, koji vode isključivo do nje, a kod direktnoga klorisanja dolazi do supstitucije i s više klorovih atoma.

Poredimo li kiselinski karakter same benzojeve kiseline s meta-klorbenzojevom kiselinom, to se na osnovi konstante disocijacije može pokazati, da je meta-klorbenzojeva kiselina jača kiselina od benzojeve. Ta konstanta iznosi naime za benzojevu kiselinu 0,006, a za meta-klorbenzojevu 0,0155. Analogna po java opstoji i u kemiji masnih spojeva, gdje su kloroctene kiseline mnogo jače kiseline od same octene kiseline!

Dalje može se benzojeva kiselina i nitrovati. Kod toga nastaje najviše meta-nitrobenzojeve kiseline, oko 20% orto-kiseline, a samo malo para-kiseline. Unošenjem nitroskupina pojačava se kiselinski karakter benzojeve kiseline, pa je na pr. kod orto-nitrobenzojeve kiseline gore navedena konstanta disocijacije 0,616, što je mnogo iznad konstante disocijacije benzojeve kiseline, koja, kako je navedeno, iznosi samo 0,006. Interesantno je, da je orto-nitrobenzojeva kiselina intenzivno slatka ukusa.

Sladak ukus ima i orto-aminobenzojeva kiselina. Tu smo kiselinu već spomenuli kod ftalne kiseline, a zove se antranilna kiselina. No antranilnu kiselinu, za koju smo već čuli, da služi kao materijal za sintezu umjetnoga indiga naveliko, ne priređuju redukcijom orto-nitrobenzojeve kiseline, nego obrađivanjem nama već poznatoga ftalimida bromnom lužinom. Kod toga ftalimid prelazi u kalijevu sol ftalaminske kiseline, iz koje je onda lako doći do antranilne kiseline. Prijelaz je ovaj:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\COOK\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Dalje može se prirediti antranilna kiselina kuhanjem orto-nitrotoluola u alkalijskoj tekućini. Prijelaz je intramolekulski razmještaj, koji zadire dosta duboko u unutrašnju strukturu i može se ovako prikazati:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}\ \begin{matrix}1\\2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Antranilna kiselina lako se otapa u vodi i u alkoholu. Ona je krutina, koja se tali kod 145° i može se presublimovati.

Zatim, slatka je ukusa i jedno općenito upotrebljavano tijelo za oslađivanje. Ono jeste također u vezi s benzojevom kiselinom. To je saharin. Saharin je imid orto-benzojeve sulfonske kiseline. Benzojeva sulfonska kiselina može se prirediti direktnim sulfonovanjem benzojeve kiseline; no kod toga nastaje skoro isključivo meta-derivat. Budući da se saharin tehnički priređuje naveliko, to je trebalo iznaći put, kojim će se najzgodnije i najbrže doći do toga imida orto-benzojeve sulfonske kiseline. Taj put dosta je komplikovan. On polazi od toluola. Utječe li se na toluol klorsulfonskom kiselinom, koja ima ovu strukturu:

$$C_6H_5.S\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ = O\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

nastaje i orto-toluolklorsulfonska kiselina $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2.Cl\end{matrix}\right)$. Iz toga spoja, utjecajem amonijaka, nastaje sulfamid. U tom sulfamidu može se metilna skupina iz toluola, kako nam je poznato, oksidovati kalijevim permanganatom na karboksilnu skupinu. Zagrijavanjem tako dobivenoga derivata nastaje onda saharin. Taj postepeni prijelaz može se shematski prikazati ovako:

$$C_6H_5 . CH_3 \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2Cl & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2NH_2 \\ COOH \end{matrix} \rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > NH$$

Saharin je bijel kristalinski prah, u hladnoj se vodi teško topi, a lako u alkoholu i u etru. On je 500 puta sladi od običnoga sladora i služi kao zamjena za slador, osobito kod ljudi, koji boluju od sladorne bolesti. Kod toga treba voditi računa o tome, da nije saharin potpuna zamjena za slador. Obični slador je za naš organizam hranljiva tvar, dok saharin nema nikakve hranljivosti. On se izlučuje nepromijenjen u mokraći! Interesantno je, da naprijed napisano tijelo, koje možemo nazvati orto-sulfamid benzojeve kiseline, nije slatka ukusa. Zamjenjujemo li vodikove atome vezane za benzolov prsten u saharinu drugim skupinama, to također nestaje slatka ukusa i on prelazi u gorak. No u saharinu može se i vodik imidoskupine zamijeniti kovinom, na pr. natrijem ($C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > N . Na$). Takav spoj zadržava sladak ukus. Upravo zato nalazi se obično i saharin u trgovini u obliku takvoga natrijeva spoja, koji vrlo lijepo kristalizuje i zato se zove kristaloza.

Kao daljni supstitucijski derivati benzojeve kiseline dolaze na red hidroksilni derivati. Među te pripadaju vrlo znatne aromatske oksikiseline. To je u prvom redu orto-oksibenzojeva kiselina, koja se zove salicilna kiselina (Acidum salicylicum). Njezin sastav razbiramo iz ovako napisane formule:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH & 1 \\ OH & 2 \end{matrix}$$

Salicilne kiseline ima, kao i drugih oksiaromatskih kiselina, u prirodi u bilju, i to, bilo kao glukozid, bilo kao ester. Glukozida, koji stoji u vezi sa salicilnom kiselinom, ima na pr. u lišću i u kori vrbe (Salix alba), a naziva se salicin ($C_{13}H_{18}O_7$). Hidrolizom raspada se taj glukozid ovako:

$$C_{13}H_{18}O_7 + HOH = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . OH \\ OH \end{matrix}$$

t. j. nastaje glukoza i spoj, koji ima u sebi primarnu alkoholsku skupinu, a zove se saligenin. Oksidacijom saligenina nastaje salicilna kiselina. Kao estera i to kao metilnoga estera ($OH . C_6H_4 . COO . CH_3$) ima salicilne kiseline u ulju iz biljke, koja se zove Gaultheria procumbens. Iz toga se ulja salicilna kiselina još i danas vadi osobito u terapeutske svrhe. No salicilna kiselina može se prirediti i sintetski, pa ćemo spomenuti na pr. Kolbeovu sintezu, koju vršimo tako, da natrijev fenolat zagrijavamo u zataljenoj cijevi s ugljičnim dioksidom na 130°. Reakcija je najprije:

$$C_6H_5 . O . Na + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} O . CO_2 . Na \\ H \end{matrix}$$

Tek poslije, intramolekulskim razmještajem, prelazi ovaj intermedijski spoj u definitivan natrijev salicilat ($OH . C_6H_4 . COO . Na$). Salicilna kiselina je kruto tijelo, koje se ledi u finim iglicama s talištem kod 159°. U hladnoj vodi teško se otapa, ali u vrućoj lako. Za razliku od drugih oksikiselina, ona se kuhana s kalcijevim hidroksidom obara kao bazična kalcijeva sol. Zagrijavamo li je oprezno u epruveti, to ona sublimuje. Zagrijemo li je naglo, to se ona raspada u ugljični dioksid i fenol, kako to radimo u analitskoj kemiji.

Salicilna kiselina upotrebljava se i u tehnici, pa je zato priređuju, bilo prema naprijed prikazanoj, donekle modifikovanoj Kolbeovoj sintezi, bilo da tale orto-krezol s natrijevim hidroksidom i olovnim dioksidom (PbO_2). Tim se taljenjem naprosto metilna skupina iz orto-krezola ($OH . C_6H_4 . CH_3$) oksiduje na karboksilnu skupinu ($OH . C_6H_4 . COOH$).

Salicilna kiselina služi kao sredstvo za konzervisanje hrane i pića; sprečava vrenje i gnjiljenje. Većina ljudi podnosi takvu hranu, na pr. ukuhano voće, koje sadržaje u sebi salicilne kiseline, no mnogi ne. Salicilna kiselina nije fiziološki sasvim nedužna! Vrlo mnogo salicilne kiseline upotrebljava se za pripremu ljekovitih pripravaka, od kojih je osobito acetilni derivat (Acidum acetylosalicylicum), poznat pod imenom aspirin, u svakidašnjoj upotrebi. Sastav aspirina jeste prema tome ovaj:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\,.\,CO\,.\,CH_3\\COOH\end{matrix}$$

t. j. namjesto jednoga vodikova atoma u hidroksilnoj skupini ušao je acetilni radikal, dok je karboksilna skupina ostala neoštećena; zato je aspirin još uvijek kiselina. Kako se to acetilovanje vrši najzgodnije, tvornička je tajna. Zato se svaka tvornica, koja proizvodi acetilno salicilnu kiselinu trudi, da dobije što stalniji preparat. Svakako da ima i mnogo različnih krivotvorina toga pripravka.

Dalje upotrebljavaju se u medicinske svrhe soli salicilne kiseline, osobito prije navedeni natrijev salicilat, zatim neke druge kombinacije, kao na pr. fenilni ester salicilne kiseline, koji je poznat pod imenom salol. Prireduju ga naprosto zagrijavanjem salicilne kiseline na 220°, kod koje temperature dvije molekule salicilne kiseline gube jednu molekulu ugljičnoga dioksida i jednu molekulu vode, pa se onda združuju u ester prema jednadžbi:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} - CO_2 - HOH = C_6H_4<\begin{matrix}OH & H\\CO & .\ O\end{matrix}>C_6H_4 =$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COO\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Daljna aromatska oksikiselina je protokatehuova kiselina. Ona je dioksibenzojeva kiselina. Karboksilna skupina i hidroksilne skupine u njoj zauzimaju asimetrijski položaj. Ima je u mnogim smolama, iz kojih se vadi taljenjem s kalijevim hidroksidom. Može se prirediti i sintetski, i to vrlo prosto zagrijavanjem pirokatehina ($C_6H_4<\begin{matrix}OH & 1\\OH & 2\end{matrix}$) s amonijevim karbonatom. To će reći, iz amonijeva karbonata $\left(CO<\begin{matrix}O\,.\,NH_4\\O\,.\,NH_4\end{matrix}\right)$ došla je karboksilna skupina u pirokatehin, koji kako znamo, ima dvije hidroksilne skupine u orto-položaju. Protokatehuova se kiselina lako u vodi topi i njena vodena otopina redukuje amonijakovu otopinu srebra, ali Fehlingovu otopinu ne reducira. Pokazuje interesantnu reakciju s ferikloridom; u obič-

nim naime koncentracijama vodena se otopina te kiseline oboji zeleno, no dodamo li takvoj vodenoj otopini, koja je već zeleno obojana, jako razrijeđene otopine sode, to će zelena boja prijeći najprije u modru, a zatim u crvenu.

Dolaze na red trioksibenzojeve kiseline. Od njih je najznatnija, i u prirodi u vrlo velikim količinama rašírena, galna kiselina (Acidum gallicum). Njena je struktura ovakva:

$$C_6H_2<\begin{matrix}COOH & 1\\OH & 3\\OH & 4\\OH & 5\end{matrix}$$

To je jedna od rijetkih organskih kiselina, koje ima u bilju i slobodne, na pr. u kineskom čaju. No obilnije ima galne kiseline u bilju u obliku spojeva, poglavito u taninu kao glukozida. Nju i prireduju obično hidrolizom tanina razrijeđenim kiselinama! Kako smo već prije spomenuli kod pirogalola, on nastaje zagrijavanjem galne kiseline tako, da iz nje izađe ugljični dioksid. Drukčije kristalizuje galna kiselina u finim iglicama, koje se lako otapaju u vrućoj vodi. Redukuje zlatne i srebrne soli. U uzduhu se utjecajem kisika mijenja, kao i pirogalol. S ferikloridom ($FeCl_3$) daje tamnomodar talog.

Između ostaloga služi galna kiselina za fabrikaciju tinte. U principu ta se fabrikacija sastoji u tome, da se načini mješavina vodene otopine galne kiseline i ferosulfata ($FeSO_4$), kojoj mješavini je dodano malo slobodne sumporne kiseline. Ta sumporna kiselina ima zadatak, da ferosulfat ne prijeđe u uzduhu u ferisulfat i da se ne obori naprijed navedeni tamnomodri talog. Osim sumporne kiseline dodano je toj mješavini i malo modroga indiga. Zato, kad pišemo s takvom tintom po hartiji, slova su najprije modra; no ona poslije pocrne zbog toga, što se najprije ono malo sumporne kiseline neutralizuje bazičnim sastojinama hartije, a ferosulfat se sada naglo oksiduje na ferisulfat; zato se boja promijeni.

S galnom kiselinom, kao i s protokatehuovom i salicilnom kiselinom jesu u vezi mnogi biljni spojevi, kao na pr. različite biljne boje, osobito u cvijeću, zatim trijeslovine, a

njih ima u kori i u plodovima mnogoga bilja. Proučavanje tih spojeva jeste dakako jedno opsežno poglavlje biljne kemije. Oni velikim dijelom još nijesu ni tačno proučeni!

Među prirodnim trijeslovinama najmanja količina njih pripada u onu skupinu, u kojoj se nalazi najbolje proučena trijeslovina, a to je tanin (Acidum tannicum) iz hrastovih šišaka. Zasluga je poznatoga organskog kemičara Emila Fischera, da je i tu trijeslovinu svestrano proučio, i na osnovi analize i sinteze dokazao, da je to glukozid, kojemu se može dati ime pentadigaloilglukoza. Molekula mu je dosta velika ($C_{76}H_{52}O_{46}$), no sastav te molekule je poznat. Ona nije ništa drugo, nego derivat glukoze, koji je nastao tako, da je pet vodikovih atoma u glukozi ($C_6H_{12}O_6$) zamijenjeno sa pet digaloilnih jednovaljanih radikala. Digaloilni radikal je preostatak, koji je nastao združenjem dviju molekula galne kiseline uz gubitak vode. Stvar možemo prikazati ovako:

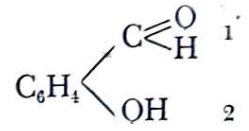
$$C_{76}H_{52}O_{46} = C_6H_7O_6 . [C_6H_2(OH)_3 . CO . O . C_6H_2(OH)_2 . CO]_5$$

Proučavajući trijeslovine Emil je Fischer analogno, kao i kod proteina, nastojao sintetski združivati njihove komponente, pa je u tu svrhu pravio produkte, koji se kod trijeslovina zovu depsidi (dok se kod proteina zovu peptidi!). Zato treba razlikovati dobro Fischerove polipeptide od njegovih polidepsida.

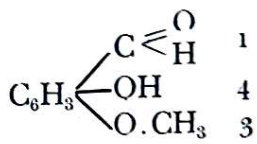
U ostalim trijeslovinama nalazi se kao komponenta floroglucin, zatim elagonska kiselina itd. Drukčije su trijeslovine od vrlo velikoga tehničkog značenja. Tanin se upotrebljava i kao lijek. Najviše se upotrebljava trijeslovina za činjenje kože. Ono se osniva na tome, što trijeslovine koagulišu i obaraju proteine i utječu antiseptično. Ostala su njihova svojstva još i ova: one se u vodi tope, njihova vodena otopina ne obara jedino proteine, nego i alkaloide. Na tom svojstvu osniva se upotreba kineskoga čaja, dotično tanina kao antidota kod otrovanja alkaloidima. Dalje utječu trijeslovine kao adstringens. Napokon, feriklorido m oboje se njihove vodene otopine bilo crno, bilo zeleno.

5. JOŠ NEKI POLIDERIVATI RAZLIČNOGA KARAKTERA. Dosada smo promatrali pojedine poliderivate u ovome

poglavlju, kao derivate, koji su nastali supstitucijom izvjesnoga prostog aromatskog spoja. Dakako, da ima još čitav niz poliderivata, gdje bi se doduše taj princip također dao provesti, no kako mi ne zalazimo u detalje, to ćemo nadovezati na sistematski prikazane benzolove poliderivate i nekoliko takvih reprezentanata, s kojima se češće, osobito u medicini i u farmaciji sastajemo. Takav je na pr. spoj salicilaldehid, koji ima sastav prema salicilnoj kiselini ovaj:



Ima ga u hlapivu ulju nekoga bilja. Drukčije može se prirediti sintetski interesantnom sintezom od Reimera, koja se vrši tako, da utječemo na fenol ($C_6H_5 . OH$), kloroformom ($CHCl_3$) i kalijevom lužinom (KOH). Salicilni aldehid je prema svome sastavu orto-oksialdehid i oboji našu kožu žuto. No to nije jedino njegovo znatno svojstvo! Kako je naš profesor zubarstva Radošević našao, može se salicilni aldehid upotrebiti u zubarstvu poglavito kod upale korijena. Dalje možemo spomenuti, da među takve aldehide pripada i vanilin, mirisna tvar u vaniliji. On stoji u vezi s protokatehuovom kiselinom, samo što mjesto karboksilne skupine ima aldehidsku skupinu, a mjesto jednoga vodika u jednoj hidroksilnoj skupini nalazi se metilna skupina. Formula mu je dakle ovakva:



Među poliderivate ubrajaju još i čitav niz spojeva, koji imaju, recimo uz jednu hidroksilnu skupinu, jednu ili više razvedenih skupina. Tako ćemo na pr. upoznati u biokemiji jednu aminokiselinu, koja se zove tirozin i koja se odvodi od supstituisanoga fenola u para-položaju:

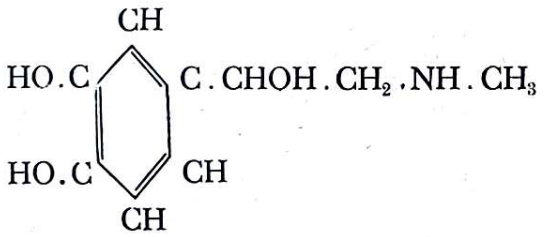
$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH . NH_2 . COOH \end{matrix}$$

Dalje je poznata i oksicimetna kiselina. Ima je u dvije modifikacije, kao kumarova i kumarinska kiselina. Formula oksicimetne kiseline ovakva je:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH & 1 \\ CH{=}CH . COOH & 2 \end{matrix}$$

Izgubi li ta kiselina jednu molekulu vode, a to se događa, čim se ona nađe u slobodnu stanju (prema tome od kumarove i kumarinske kiseline opstoje samo soli!), prelazi ona u kumarin, mirisnu tvar, koja se nalazi u biljci lazarkinji (Asperula odorata, njem. Waldmeister).

Na svršetku možemo ovdje istaći, da je organska kemija sintetskim putem dokazala, da i hormon, što ga izlučuju nadbubrežne žlijezde (Glandulae suprarenales), koji se zove adrenalin i koji ima znatnu ulogu kod stezanja i rastezanja krvnih sudova, da je i taj hormon supstituisani dvovaljani fenol, koji prema toj sintezi ima ovaj sastav:



Sinteza adrenalina ide preko kloracetilklorida ($CH_2.Cl.CO.Cl$) i pirokatehina $\left(C_6H_4 < \begin{matrix} OH & 1 \\ OH & 2 \end{matrix} \right)$.

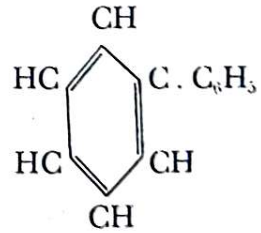
Prema tome poznamo danas prirodni i umjetni suprarenin ili adrenalin. Time smo završili promatranje benzolovih polideriva!

POLICIKLIČNI SPOJEVI.

1. POLICIKLIČNI SPOJEVI SLOBODNIH CIKLUSA. Mi smo se već u alifatskoj kemiji sastali s takvim spojevima, koji u strukturi imaju više prstena. Takvi su spojevi na pr. purinske baze. Jednako tako već smo i među dosada prikazanim derivatima benzola i njegovih homologa upoznali spojeve, u kojima ima više benzolovih prstena. Da spomenemo samo na pr. trifenilamin, zatim diazobenzol i salvarsan. U tim aromatskim spojevima benzolovi su prsteni slobodni, t. j. svaki čini za sebe jedan samostalni dio u strukturi navedenih spojeva.

Sada ćemo pristupiti tome, da upoznamo nekoliko jednako tako policikličnih spojeva, gdje su benzolovi prsteni slobodni. Tek nakon toga pristupićemo prikazivanju posebnih policikličnih spojeva, kojima je struktura građena od više benzolovih prstena, no koji su međusobno prorasli tako, da govorimo o policikličnim spojevima s kondenzovanim benzolovim prstenima.

Kao najprostiji spoj sa slobodnim benzolovim prstenima treba smatrati difenil ($C_6H_5 . C_6H_5$). Po svojoj strukturi, to nije ništa drugo, nego dva benzola, od kojih je svaki izgubio po jedan vodikov atom, pa su se onda preko tih slobodnih valencija međusobno združila dva benzolova prstena. Pače, mi možemo difenil smatrati kao derivat benzolov, u kojemu je jedan vodikov atom zamijenjen jednovaljanim fenilnim radikalom. U potonjem slučaju možemo difenilovu strukturu napisati ovako:



Difenil možemo na pr. prirediti po Fittigu analogno onako, kako u kemiji masnih spojeva priređujemo više zasićene masne ugljikovodike iz nižih po Wurtzu, t. j. utjecajem elementarnoga natrija na fenilni bromid:

$$2\ C_6H_5.Br + 2\ Na = 2\ NaBr + C_6H_5.C_6H_5$$

Zatim možemo difenil prirediti naprosto tako, da benzolove pare provodimo kroz cijev, koja je užarena do crvena žara. Zato ima difenila i u kamenougaljnom katranu. To su bezbojni kristali, koji se tale kod 70°, a vriju kod 254°. Tope se u alkoholu i u etru.

Pogledamo li naprijed napisanu strukturu difenila, to razbiramo, da kod toga spoja mogu da budu vrlo mnogi derivati. Tih derivata je upravo mnogo više, negoli kod benzola. Mi se s njima pobliže nećemo upoznavati. Već kod hidrazobenzola upoznali smo njemu izomeran spoj benzidin ($H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$), koji je, kako sada vidimo, derivat difenila. Kao tijelo anilinskoga karaktera ima benzidin znatnu ulogu kod pripreme diazoboja. Još ćemo samo spomenuti — a to se također razbira iz naprijed napisane strukture — da difenil oksidacijom prelazi u benzojevu kiselinu ($C_6H_5.COOH$).

Daljni policikličan spoj sa slobodnim prstenima zove se difenilmetan ($C_6H_5.CH_2.C_6H_5$). Zove se tako zato, što ga možemo smatrati u neku ruku kao derivat metana, u kojem su dva metanova vodika zamijenjena fenilnim radikalima. Najlakše ga možemo prirediti iz nama već poznatoga klorderivata toluola, što ga zovemo benzilklorid ($C_6H_5.CH_2.Cl$) i to tako, da na benzilklorid utječemo benzolom u prisustvu aluminijeva klorida, kao katalizatora.

Difenilmetan kristalizuje u bijelim iglicama, koje se tale već kod 26°. Mirišu po narančinoj kori i zato ih trebaju u parfimeriji. Od difenilmetana može se također odvesti vrlo velik broj derivata. Kod njih se nećemo također pobliže zadržavati. Spomenućemo još samo to, da difenilmetan oksidacijom s kromovim trioksidom daje nama već poznati aromatski keton benzofenon ($C_6H_5.CO.C_6H_5$).

Na difenilmetan naslanja se trifenilmetan, koji prema tome ima u svojoj strukturi tri benzolova prstena, vezana preko metanova preostatka. On je znatan spoj, jer se od njega odvodi posebna jedna skupina aromatskih boja. Može se prirediti na različne načine. Tako na pr. analogno kao i difenilmetan iz klorderivata toluola, koji se zove benzalklorid ($C_6H_5.CHCl_2$). Dalje iz benzaldehida ($C_6H_5.C{\leqslant}^{O}_{H}$) dodatkom benzola, spomoću sredstava, koja oduzimaju vodu, na pr. cinkovim kloridom ($ZnCl_2$). To su također bezbojni sjajni listići, koji se tale kod 93° C.

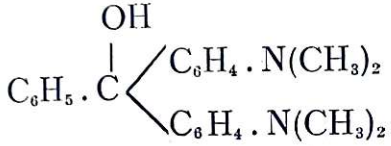
2. OD TRIFENILMETANA ODVODE SE BOJE ROZANILINI. O ODNOSU IZMEĐU BOJE I STRUKTURE. Dosada smo upoznali, kao osobito znatnu skupinu umjetnih anilinskih boja azoboje, a osim toga smo kod ftalne kiseline upoznali neke predstavnike boja, koje nazivaju ftaleini. Kao treća velika i znatna skupina organskih boja jesu rozanilini. Oni su u vezi s trifenilmetanom, ali se ne priređuju direktno iz njega, nego kod pripreme rozanilinskih boja možemo postepeno uočiti tri faze, dok napokon ne dođemo do željene boje. Osobita je oznaka rozanilinskih boja, da se njima boje tkanine direktno i da nije potrebno, kao kod većine drugih boja, prije bojenja močiti tkaninu u izvjesnim agensima, kao što su aluminijeve soli, kositarna kiselina itd., koji spojevi omogućuju fiksovanje i što trajnije prihvaćanje određene boje za tkivo.

Promotrićemo postepenu priredbu jedne takve boje, koja se zove malahitno zelenilo, da vidimo pojedine faze u pripremi jedne rozanilinske boje. Prva se faza zove postanje leukobaze. Kod malahitnoga zelenila dobiju leukobazu tako, da najprije utječu na benzaldehid s dvije molekule anilina, u kojemu su vodikovi atomi u aminoskupini zamijenjeni metilnim radikalima. Reakcija je između toga dimetilanilina i benzaldehida ova:

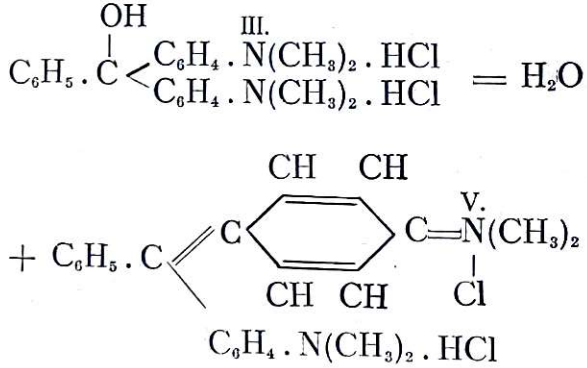
$$2\ C_6H_5.N{<}^{CH_3}_{CH_3} + C_6H_5.C{\leqslant}^{O}_{H} =$$

$$= H_2O + C_6H_5.\overset{H}{\underset{|}{C}}{<}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$$

Do toga rezultata dolazi se zagrijavanjem u prisustvu cinkova klorida ($ZnCl_2$). Nastali spoj zove se leukomalahitno zelenilo i služi za priredbu druge faze, koja se zove **bojina baza**. Utječemo li na navedenu leukobazu olovnim dioksidom (PbO_2), otopljenim u sumpornoj kiselini, to će oksidacijom nastati iz leukobaze jedan trifenilderivat u obliku bezbojnih kristala, koje zovu bojina baza. Struktura joj je ovakva u zbijenu obliku:



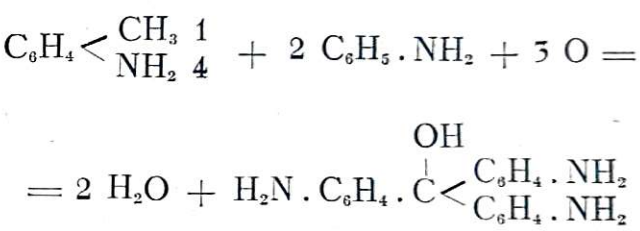
Ta bezbojna bojina baza spaja se s kiselinama u bezbojne soli. No ugrije li se vodena otopina njezina u prisustvu slobodne kiseline, na pr. solne, onda se odcijepi voda i nastane iz bezbojne soli bojine baze napokon treća faza u toj postepenoj priredbi, a to je **sama boja**, koja se zove malahitno zelenilo. Taj prijelaz može se ilustrovati ovako:



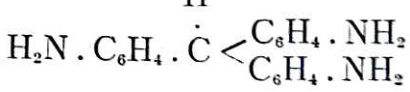
Kako vidimo, kod ovoga završnog prijelaza, došlo je do odcjepljenja vode tako, da je izašao jedan vodik iz solne kiseline i hidroksilna skupina iz bojine baze. Osim toga vidimo, da je jedan od dušikovih atoma iz dimetilanilina prešao iz trovaljanosti u petorovaljanost. Naposljetku vidimo — a to je osobito znatno — da je **benzolov prsten** u istomu tomu dimetilanilinu prešao sada u **kinonski prsten**. Tako je nastalo obojano tijelo, u obliku zelenih listića, koji se odlikuju intenzivnom sposobnošću zelenoga obojenja, a u trgovini dolazi obično kao spoj s oksalnom kiselinom ili kao dvostruka sol sa cinkovim kloridom. Zove se malahitno zelenilo zato, jer njegova boja podsjeća na nama poznati mineral (bakreni bazični karbonat!) malahit.

Analogno priređuju i ostale rozanilinske boje, od kojih osobito mnogo upotrebljavaju **fuksin**, **metilviolet** i druge boje. Fuksin se odvodi od rozanilina, pa ćemo poradi toga promotriti ukratko najprije postanak **para-rozanilina**, a onda postanak **rozanilina**.

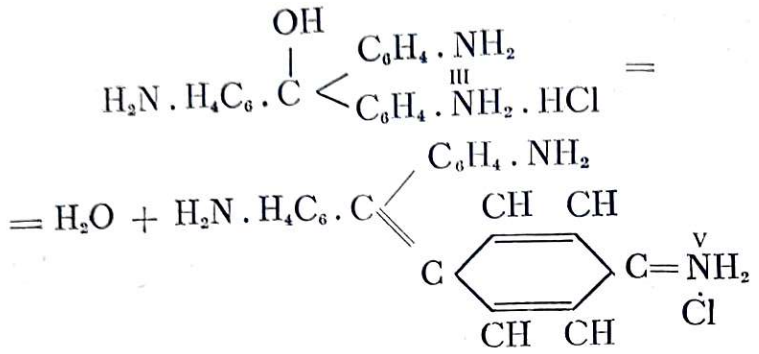
Para-rozanilin priređuju tako, da oksiduju nitrobenzolom smjesu anilina i para-toluidina. Reakcija je uglavnom ova:



Tako dobiveno tijelo odmah je druga faza kod pripreme rozanilinskih boja, što smo ih označili kao **bojina baza**. No od te bojine baze možemo redukcijom, na pr. cinkom i solnom kiselinom, vratiti se na prvu fazu, t. j. na leukobazu, koja je bezbojno kristalinsko tijelo i derivat trifenilmetana ovoga sastava:

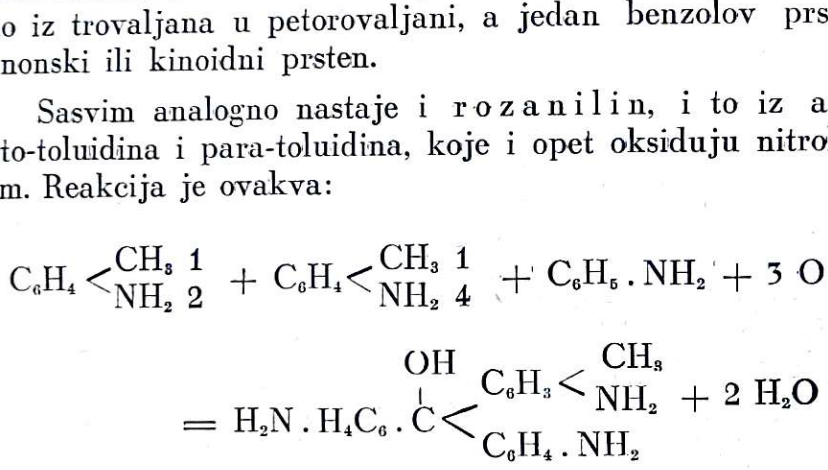


No ako se naprijed spomenuta bojina baza oksiduje (i opet najbolje s PbO_2, pa smo zato već u anorganskoj kemiji istakli, da se za to troši znatna količina olovnoga dioksida!), prijeći će bojina baza, vezana na pr. za solnu kiselinu, uz gubitak vode, u samu boju, koja se zove **para-rozanilin**, i to ovako:



Kod toga prijelaza dogodile su se jednake promjene kao i kod postanja malahitnoga zelenila, t. j. voda je nastala iz vodika solne kiseline i hidroksilne skupine, jedan dušikov atom je prešao iz trovaljana u petorovaljani, a jedan benzolov prsten u kinonski ili kinoidni prsten.

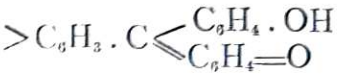
Sasvim analogno nastaje i r o z a n i l i n, i to iz anilina, orto-toluidina i para-toluidina, koje i opet oksiduju nitrobenzolom. Reakcija je ovakva:



Time je dobivena b o j i n a b a z a, koja s jednim ekvivalentom solne kiseline, na naprijed opisani način, prelazi u boju, poznatu pod imenom f u k s i n. U krutu stanju, fuksin je sjajno z e l e n, a otopljen u vodi intenzivno c r v e n. Intenzitet te crvene boje tako je velik, da se na pr. fuksinom može pratiti tijek rijeka ponornica. S puno solne kiseline gotovo je bezbojan. Boja naime fuksina potječe od kationa $C_{19}H_{18}N_3^{\cdot}$.

Od para-rozanilina i rozanilina odvode se mnoge boje tako, da se vodikovi atomi u aminoskupinama zamjenjuju alkilskim radikalima. Tako je na pr. poznata boja m e t i l v i o l e t, kojom se služe za bojenje bakterija, pentametil-para-rozanilin.

Napokon ćemo spomenuti, da se diazotovanjem rozanilina može načiniti r o z o l n a k i s e l i n a, koja ima ovaj sastav:



Upoznavši tako najznatnije skupine umjetnih organskih boja, možemo ovdje ukratko navesti glavne rezultate, do kojih su došli istraživači ispitivanjem o d n o s a i z m e đ u s t r u k t u r e n e k o g a o r g a n s k o g s p o j a i n j e g o v e b o j e. Primijenjena organska kemija nastoji da strukturu organskih spojeva dovede u vezu s izvjesnim njihovim spoljašnjim svojstvima, što više, ona nastoji, da objasni fiziološko i terapeutsko djelovanje, kao i biokemijsko značenje pojedinih organskih spojeva u vezi s njihovom unutrašnjom strukturom.

Što se tiče strukture obojanih organskih spojeva, to su organski kemičari već dosta rano uočili, da se osobito u strukturi aromatskih spojeva moraju naći dvije vrste karakterističnih skupina. Prvu vrstu skupinâ nazvali su a u k s o h r o m n i m skupinama. To su skupine:

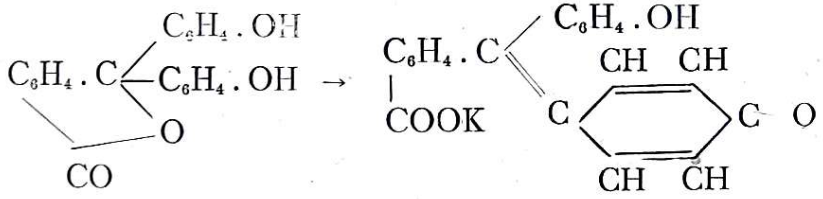
hidroksilna (. OH),
amino (. NH_2),
karboksilna (. COOH) i
sulfonska (. SO_2 . OH).

Sve su te skupine nama poznate kao jednovaljane. Spojevi koji imaju u sebi te skupine — kako znamo — nijesu boje. No ako u spojeve s auksohromnim skupinama unesemo jednu ili više h r o m o f o r n i h skupina, onda će nastati obojano tijelo. Najznatnije hromoforne skupine jesu:

nitro (. NO_2)
nitrozo (. NO)
diazo (-N_2-) i
kinoidna skupina (=C_6H_4=)

Nitro- i nitrozoskupina su nam poznate kao jednovaljane, diazoskupina je dvovaljana, a kinoidna je skupina četvorovaljana.

Da je tome zaista tako, možemo razbrati na primjerima, koji su nam već otprije poznati. Tako je na pr. obični fenol bezbojno tijelo, a trinitrofenol, ž u t a boja. Fenol ima auksohromnu skupinu, a nitroskupine jesu hromoforne skupine! Obični je anilin bezbojno tijelo, a nitranilin jeste c r v e n e boje. Ili na pr. hidrokinon je bezbojno tijelo, a kinon je intenzivno ž u t o obojan! Hidrokinon ima hidroksilne skupine i benzolov prsten, a u kinonu je benzolov prsten prešao u kinoidni! Tim prijelazom benzolova prstena u kinoidni možemo objasniti i promjenu boje našega običnog indikatora fenolftaleina. On sam jeste bezbojan, a u otopini, na pr. kalijeve lužine dobiva intenzivnu c r v e n u boju. Kod toga zamišljamo, da je došlo do takvoga raspadaja u fenolftaleinu utjecajem lužine, da se oslobodila jedna karboksilna skupina iz ftalne kiseline i s kalijem iz kalijeve lužine prešla u kalijevu sol. No kod toga je jedan od benzolovih prstena poprimio k i n o i d n u strukturu. To možemo prikazati ovako:

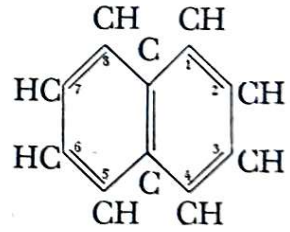


Ovo je tek nekoliko primjera za naprijed navedeno tvrđenje o značenju auksohromnih i hromofornih skupina u strukturi umjetnih anilinskih boja. Druga neka svojstva, kao sve dublji ton pojedinih boja, mogu se objasniti u vezi sa strukturom tih spojeva.

Jednako tako stoji u vezi, u prvom redu s kemijskim karakterom, a onda s fizičko kemijskim svojstvima, i samo bojenje takvim umjetnim bojama. Već smo istakli, da rozanilinske boje oboje direktno. Kod drugih boja potrebno je dotično tkivo najprije kuhati i pariti u nekim vodenim otopinama anorganskih spojeva, od kojih smo već neke spomenuli, a još ćemo navesti

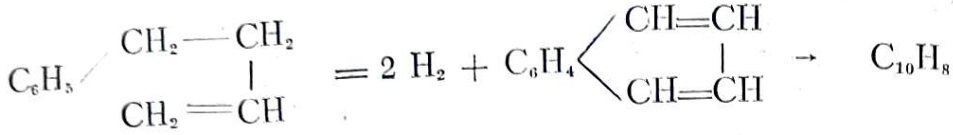
i nama poznatu pinkovu sol, $(NH_4)_2SnCl_6$. Tim kuhanjem i parenjem vodene otopine navedenih anorganskih aluminijevih, željeznih i kositarnih spojeva dolazi do njihove hidrolitske disocijacije tako, da se u vanredno finim česticama u porama tkiva saberu k o l o i d s k i h i d r o k s i d i aluminija, željeza, dotično kositra. Kad nakon toga dođe ovako namočeno tkivo u tekućinu, u kojoj se nalazi boja, to onda sićušne čestice koloidskih hidroksida adsorbuju boje, stvaraju s njima prema njihovu kemijskom karakteru i fizičko kemijskim svojstvima, bilo s p o j e v e, bilo a d s o r p c i o n e a g r e g a t e, koji onda trajno i relativno stalno oboje dotično tkivo.

3. POLICIKLIČNI SPOJEVI S KONDENZOVANIM PRSTENIMA. NAFTALIN I DERIVATI. Vanredno velik broj policikličnih spojeva ima prema svestranom istraživanju takvu strukturu, da se u njoj nalaze po dva ili po više benzolovih prstena, koji su međusobno srasli tako, da su im pojedini ugljikovi atomi zajednički. Takve policiklične spojeve nazivamo **policikličnim spojevima** s k o n d e n z o v a n i m benzolovim prstenima. Najprostiji od njih je ugljikovodik n a f t a l i n ($C_{10}H_8$). Prema benzolovoj strukturi, koju smo kod naših prikazivanja zadržali — a to je K e k u l é o v a — držimo, da ugljikovodik naftalin ima ovakvu strukturu:



Dakako, da za ovakvu strukturu treba imati eksperimentske dokaze! Tih ima čitav niz, i to na osnovi produkata, koji se dobiju utjecajem kemikalija na naftalin, kao i na osnovi sinteze naftalina. Mi ćemo navesti samo to, da je u saglasju s navedenom strukturom naftalina, što oksidacijom naftalina dobijemo nama poznatu ftalnu kiselinu. Dalje, da fenilbutilen kao para,

prevođen preko užarena kalcijeva oksida, prelazi, uz gubitak vodika, u naftalin. Reakcija je ova:

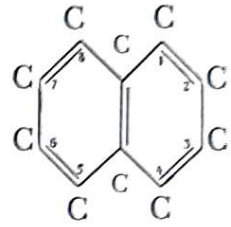


Iz toga zaključujemo, da naftalin ima u sebi d v a združena benzolova prstena.

Znatna se količina naftalina nalazi u kamenougaljnom katranu. Poradi toga tvornice, koje prerađuju katran, vade iz njega naveliko i naftalin. On se nalazi u frakciji između 170° i 230°. Uhvati li se ta frakcija, to se iz nje istisnu tekuće sastojine, a zatim se preostatak obrađuje malo ugrijanom sumpornom kiselinom. Time će se primjese, koje se tu nalaze još uz naftalin, sulfonovati i prijeći u nehlapljive spojeve, a sam naftalin može se onda predestilovati vodenim parama.

Čisti naftalin je kristalinsko, listićavo tijelo, posebna mirisa, koji se opaža već kod obične temperature poradi visokoga parnoga tlaka naftalinova. Tali se kod 80°. U vodi se ne topi, ali se otapa u vrućem alkoholu i u etru. Jedna od najobičnijih upotreba naftalina osniva se na tome, da taj ugljikovodik sprečava razvitak izvjesnih insekata u tkaninama životinjskoga podrijetla (svila i vuna, na koju idu moljci!). No mnogo veća količina naftalina upotrebljava se u tehnici. Ponajprije, dodaju ga u parnu stanju rasvjetnome plinu, jer povećava njegovu rasvjetnu moć. Zatim od naftalina mogu se prirediti mnogi adicioni i supstitucijski derivati, koje mnogo upotrebljavaju na pr. u fabrikaciji boja, zatim kao tekuće gorivo itd.

Prema naprijed navedenoj strukturskoj formuli supstitucijski derivati naftalinovi nastaju izmjenom pojedinih vodikovih atoma drugim elementima i skupinama. Poput benzola možemo iz naftalina prirediti sasvim analogne derivate nitrovanjem, sulfonovanjem, diazotovanjem itd.; samo što je broj tih derivata već teorijski mnogo veći negoli kod benzola. K tome pridolazi još i veći broj izomerija. Označimo li one ugljikove atome u naftalinu, koji imaju za sebe vezan po jedan vodikov atom, s brojevima 1—8, to ćemo dobiti ovu sliku:



Iz te slike razbiramo, da već monoderivati naftalina opstoje u d v i j e izomerije, i to: 1, 4, 5, 8 je α-položaj, a 2, 3, 6, 7 je β-položaj. Kod diderivata, s dvije j e d n a k e skupine može da bude već 10 izomerija, a s dvije n e j e d n a k e već 14 izomerija.

Poređujući drukčije benzol i naftalin po njihovim svojstvima, dolazimo do zaključka, da je glavna razlika između benzola i naftalina u tome, što naftalin mnogo lakše stvara adicione produkte, negoli benzol, pa je osobito laka adicija vodikovih atoma u α-položaju. Zato se čini, da je u tom položaju naftalin manje zasićen, negoli u β-položaju, dotično negoli sam benzol. Poradi toga redukcijom naftalina s vodikom priređuju jedan znatan adicioni produkat, a to je tetrahidronaftalin, koji ima tehničko ime t e t r a l i n. To je tekućina, koja vrije kod 206° C, specifična težina joj je 0,974, a služi kao otapalo, osobito za sumpor, masti i smole. Najviše tetralina troši se kao tekuće gorivo, koje bi imalo nadomjestiti benzin, i to u mješavini s benzolom i bezvodnim običnim spiritom.

Naftalin može se uz praškasti nikalj kao katalizator i potpuno hidrovati. Onda prelazi u hidrocikličan policiklični ugljikovodik ($C_{10}H_{18}$), koji se zove d e k a l i n. On služi također kao otapalo i kao tekuće gorivo!

Prelazeći na supstitucijske derivate naftalinove istaknućemo, da najprije možemo takvima smatrati n a f t a l i n o v e h o m o l o g e. To je na pr. metilnaftalin ($C_{10}H_7 . CH_3$). Dalje, da su poznati halogeni derivati naftalina, no oni nijesu, kao ni kod benzola, od osobita značenja.

N i t r o v a n j e m naftalina dobivamo α-nitronaftalin ($C_{10}H_7 . NO_2$). To je žuto, kristalinsko tijelo. S u l f o n o v a n j e m naftalina dobivamo α-naftalinsku monosulfonsku kiselinu, ako se sulfonovanje vrši ispod 100°. Kod 160° izvršeno sul-

fonovanje daje β-naftalinsku monosulfonsku kiselinu. Obje te kiseline podesan su materijal za pripremu hidroksilnih derivata naftalinovih, koji se zovu **naftoli**. **Monohidroksilni** derivat ($C_{10}H_7.OH$) egzistuje u dvije izomerne modifikacije, t. j. kao α- i kao β-naftol. Naftole priređuju tehnički naveliko, jer se upotrebljavaju u analitskoj kemiji i u medicini. Priredba vrši se naveliko u željeznim kotlovima prema jednadžbi:

$$C_{10}H_7.SO_2.ONa + NaOH = C_{10}H_7.ONa + NaHSO_3$$

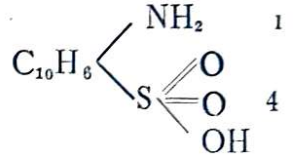
Iz tako nastala naftolnatrija izlučuje se sam naftol uvođenjem ugljičnoga dioksida; a onda se od nastale sode odjeljuje predestilacijom.

α- i β-naftol jesu kruta tjelesa, od kojih se prvi tali kod 95°, a vrije kod 282°, a drugi se tali tek kod 122°, a vrije kod 288°. Naftoli su analogni s fenolom, samo što je njihova hidroksilna skupina mnogo aktivnija i lakše se može zamijeniti drugim skupinama. Poput fenola lako se otapaju u lužinama. Vodene otopine naftola razlikujemo spomoću feriklorida; α-naftol stvara violetan pahuljast talog, a vodena otopina β-naftola samo se ferikloridom oboji zeleno.

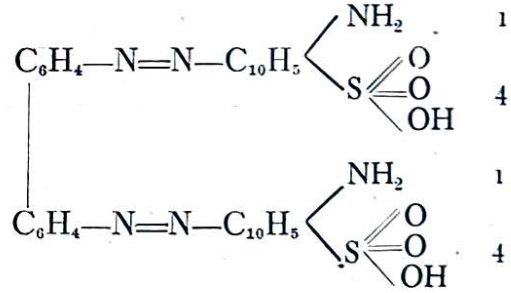
Jednako onako, kako se iz nitrobenzola priređuje naveliko spomoću željeza i solne kiseline anilin, koji služi za fabrikaciju boja, tako se pravi iz α-nitronaftalina **α-naftilamin** ($C_{10}H_7.NH_2$), koji treba također za pripremu boja To je kruto tijelo, koje se tali kod 50°, a vrije kod 300°. Neugodna je mirisa po fekalijama, s ferikloridom daje modar talog. Naprotiv **β-naftilamin** ($C_{10}H_7.NH_2$) priređuju tehnički naveliko također za fabrikaciju boja iz β-naftola, zagrijavanjem s amonijakom uz cinkov klorid kao katalizator i uz povišen tlak. Zato se ta reakcija vrši u autoklavima. Talište mu je tek kod 112°, a vrelište nešto niže od α-naftilamina, t. j. kod 294°.

Poput anilina mogu se i naftilamini **diazotovati**. Tako na pr. možemo najprije α-naftilamin obrađivanjem dimljivom sumpornom kiselinom pretvoriti u **amidonaftalin sulfonsku kiselinu**. Aminoskupina i preostatak sumporne kiseline nalaze se u položaju 1, 4; poradi toga imamo pred sobom

spoj analogan sulfanilnoj kiselini. Zbijeno možemo mu napisati formulu ovako:



Ta se kiselina zove još i **naftionska**. Budući da ima u sebi aminoskupinu, može se diazotovanjem pretvoriti u diazonijsku sol. Ako se ta stavi u reakciju s β-naftolom, dobije se boja zvana **rocelin** (pravo crvenilo!). Spomoću benzidina može se s naftionskom kiselinom načiniti tetrazospoj ovoga sastava:



Taj spoj zove se **kongo-crvenilo** i upotrebljava se kao indikator. Kako vidimo u strukturi toga spoja, preostaci sumporne kiseline imaju još neoštećene kiselinske vodikove atome. Tom crvenom bojom može da se nakvasi hartija, ali tako, da se prije toga neutralizuju spomenuti vodikovi atomi natrijem. Takva **natrijeva sol** je upravo kongo-crvenilo. Dođe li na crvenu kongo-hartiju kap slobodne kiseline, to će se natrij vezati za nju, a oslobodiće se spoj onakav, kako je naprijed napisan kao slobodna kiselina. Ta je kiselina intenzivne **modre** boje; zato je kongo-hartija takav indikator, koji mijenja u prisustvu kiselina svoju crvenu boju u modru i obrnuto, postavši modar, lužinama pocrveni.

Kao što smo kod fenola govorili o **suptituisanim** fenolima, tako možemo govoriti i o **derivatima naftola**.

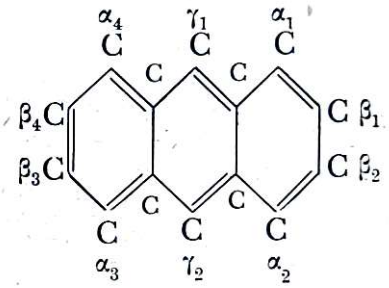
Zagrijavanjem β-naftola s metilnim alkoholom uz uvođenje klorovodika dobivamo mješoviti etar ovoga sastava: β-$C_{10}H_7 . O . CH_3$. To je mirisna tvar, koja se upotrebljava u parfimeriji. Nitrovanjem naftola nastaju nitronaftoli. Tako je na pr. dinitronaftol poznat kao žuta boja pod imenom Martiusovo žutilo. Sulfonovanjem naftola dobiva se čitav niz sulfonskih kiselina, s jednim ili s dva preostatka sumporne kiseline. Ti su spojevi znatni u fabrikaciji boja. Prema naprijed rečenomu, kod ovakvih derivata opstoji čitav niz izomerija. Tako je na pr. 1-naftol-4-sulfonska kiselina poznata kao Neville-Winterova kiselina.

Dalje su znatni derivati dvovaljanih naftola, dotično drugih diderivata, na pr. amidonaftola, naftokinoni. Poznata su tri takva kinona. Prvi je od njih α-naftokinon. On nastaje oksidacijom naftalinovih diderivata u položaju 1, 4 spomoću kromova trioksida u vreloj apsolutnoj octenoj kiselini. Nalik je na obični benzokinon. Iz alkoholske otopine kristalizuje u žutim iglicama; lako hlapi i bodljiva je mirisa. Drugi naftokinon je β-. On nastaje oksidacijom 1, 2-amidofenola. Taj kinon opstoji u obliku crvenih iglica, nehlapljiv je i bez mirisa. Služi u fabrikaciji boja. Naposljetku treći je amfinaftokinon. Njega priređuju utjecajem olovnoga dioksida na 2, 6-dioksinaftalin suspendovan u benzolu. On se ledi u žućkastocrvenim prizmama; za razliku od α- i β-naftokinona odlikuje se jakom oksidacijskom sposobnošću.

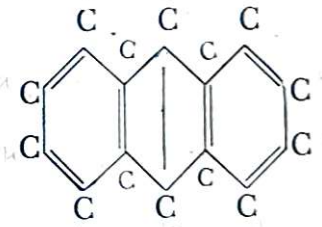
Toliko o naftalinu i njegovim najznatnijim derivatima!

4. ANTRACEN, FENANTREN I NJIHOVI DERIVATI. Oba ta policiklična ugljikovodika s kondenzovanim benzolovim prstenima imaju jednaku empirijsku formulu ($C_{14}H_{10}$) i nalaze se u kamenougaljnom katranu u najvišoj frakciji, poznatoj kao antracensko ulje. Razlikuju se dakako po svojoj strukturi! Ta je struktura kod jednoga i drugoga ugljikovodika svestrano proučavana, i zato, što je s antracenom u vezi poznata boja alizarin, a fenantrenski kostur, kako je to pokazao Pschorr, nalazi se u nekim alkaloidima, poglavito u morfinu.

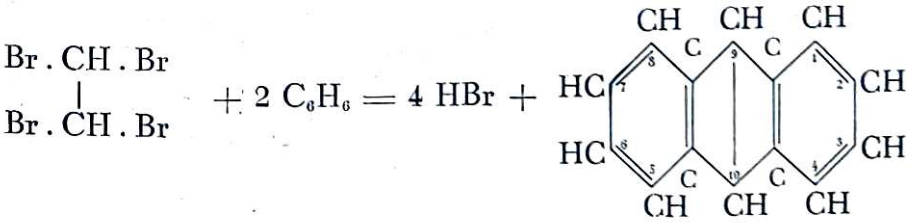
Sam antracen vadi se za pripremanje alizarina iz katrana, pa otprilike u 100 kg katrana ima 0,6 kg antracena, od kojega se dobiva jednako toliko (0,6 kg) alizarina. Sirovi antracen čisti se sumporastom kiselinom. Ona je razlog, da se onečišćenja tope u vodi tako, da se mogu odstraniti. Vrlo ga je teško potpuno očistiti! U čistu stanju, to su bezbojne iglice, koje modro fluoresciraju. Talište im je kod 213°, a vrelište kod 351°. Antracen se ne topi u vodi, a teško se topi u alkoholu i u etru, dok se najlakše topi u vrućem benzolu. S pikrinskom kiselinom stvara kristalinski adicioni produkat u obliku crvenih iglica. Struktura antracenova je ovakva:



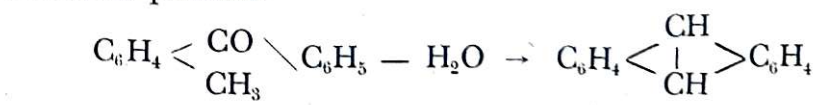
ili



Govorimo o antracenovoj para-formuli i antracenovoj »orto-kinoidnoj« formuli (K. Auwers 1920.). Te su formule provjerene sintezom. Uz aluminijev klorid kao katalizator može se prirediti antracen iz tetrabrometana i benzola prema ovoj jednadžbi:

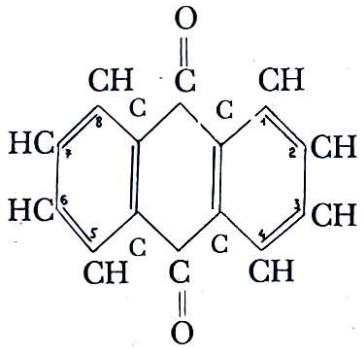


Zatim je u saglasju s »orto-kinoidnom« formulom i ova sinteza. Antracen nastaje zagrijavanjem orto-tolilfenilketona sa cinkovim prahom:

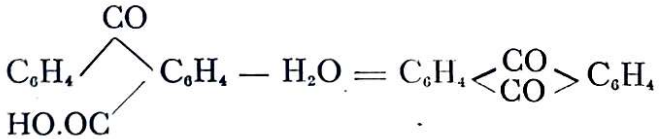


Od antracena mogu se prirediti različiti derivati. Već kod monoderivata mogu da budu tri izomerije, a kod diderivata s jednakim skupinama petnaest.

Tako na pr. hidrovanjem nastaje najprije dihidroantracen. Dalje mogu se načiniti halogeni derivati, sulfonske kiseline, nitroderivati itd. Osobito je znatno, da se nitroderivati ne mogu proizvesti direktno utjecajem dušične kiseline, nego tek nitrovanjem u apsolutnoj octenoj kiselini kao otapalu. Direktnim utjecajem dušične kiseline, ali i drugih oksidacijskih sredstava, kao na pr. kromova trioksida (CrO_3), nastaje iz antracena najznatniji njegov derivat antrakinon. Taj kinon ima ovaj sastav:



Tehnički ga priređuju iz 90% antracena spomoću natrijeva dikromata i sumporne kiseline. No on se može prirediti i sintetski tako, da ta sinteza opravdava naprijed napisanu strukturu. Ona ide od benzola, koji zagrijavan s anhidridom ftalne kiseline u prisustvu aluminijeva klorida prelazi najprije u spoj, koji možemo nazvati orto-benzoilbenzojeva kiselina. Zagrijavanjem te kiseline s fosfornim pentoksidom nastaje antrakinon. Strukturski možemo taj prijelaz prikazati ovako:



Antrakinon je žuto kristalinsko tijelo s talištem kod 277°, kemijski vrlo stabilno, naročito spram oksidacijskih sredstava.

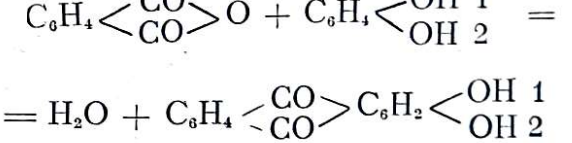
Po svojoj kemijskoj prirodi stoji bliže diketonima, negoli nama poznatim kinonima. Tako na pr. s hidroksilaminom ($NH_2 . OH$) stvara oksime. Vrijednost antrakinona jeste u tome, što je njegov 1, 2-dioksiderivat umjetni alizarin. Takav dioksiderivat može se proizvesti, bilo iz 1, 2-disulfonske antracenove kiseline, bilo iz 1, 2-dibromantracena spomoću lužina.

Konstituciju alizarina objasnio je Gräbe još god. 1865. On je naime iz prirodnoga alizarina dobio antrakinon, a onda je zajedno s Liebermannom sintetski dokazao, da se od antrakinona može načiniti spoj 1, 2-dioksiantrakinon, koji je identičan s prirodnim alizarinom.

Prirodni alizarin nalazi se u bilju, i to u biljci Rubia tinctorum, koju su gajili osobito u južnoj Francuskoj. Korijenje te biljke sadrži u sebi glukozid, koji je nazvan ruberitrinska kiselina, i koji se kuhanjem s razrijeđenom sumpornom kiselinom raspada ovako:

t. j. na glukozu i alizarin.

Danas se ta lijepa crvena boja pravi skoro isključivo umjetno. Gräbe i Liebermann izradili su nekoliko metoda za sintezu alizarina. Tako na pr. može se prirediti alizarin iz anhidrida ftalne kiseline i pirokatehina prema jednadžbi:



Tehnička metoda išla je mjesto preko već naprijed navedenoga dibromderivata antracenova, preko jevtinije sulfonske kiseline antrakinona. Sulfonovanjem najprije je priređena monosulfonska kiselina u 1-položaju, a zatim spomoću sode njezina natrijeva sol. Kad su utjecali na tu natrijevu sol natrijevom lužinom i kalijevim kloratom, koji otpušta nascentni kisik, onda je nastao natrijev derivat alizarina prema jednadžbi:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3.S\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ = O\\ \diagdown ONa\end{matrix} + 3\,NaOH + O =$$

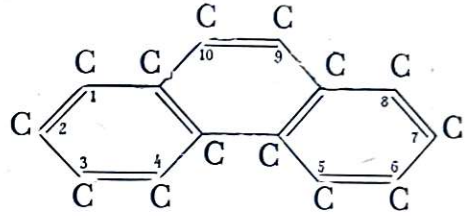
$$= 2\,H_2O + Na_2SO_3 + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.Na\ 1\\O.Na\ 2\end{matrix}$$

Tako dobivena talina otapana je u vodi, a iz te vodene otopine obara se sumpornom kiselinom alizarin u narančastim pahuljicama. Danas priređuju alizarin direktno iz antrakinona zagrijavanjem s jakom lužinom uz dodatak izvjesnih oksidacijskih sredstava, kao što su na pr. živin oksid (HgO) i kalijev klorat ($KClO_3$).

Alizarin je crveno kristalinsko tijelo, koje se tali kod 289°. Ima fenolski karakter. U vodi i u alkoholu teško se topi, ali se lako otapa, kao i svi fenoli, u lužinama i to tamnovioletnom bojom. Alizarin stvara s nekim kovinskim oksidima vrlo lijepo obojane spojeve, pa se na tom osniva njegova mnogostrana upotreba u bojarstvu. Tako na pr. s aluminijevim oksidom i kositarnim dioksidom daje crvenu boju. S kromovim trioksidom smeđevioletnu boju, a sa željeznim trioksidom crnovioletnu. No nesamo to. Budući da je alizarin fenolskog karaktera, to se on može dalje kao i fenol lako nitrovati pa tako također nastaju iz njega daljne nove boje. Alizarin i njegova sinteza je u razvitku tehničke organske kemije jedan od prvih primjera, gdje je umjetni produkat istisnuo prirodni. To je i za ekonomiju od značenja, jer se sada mogu one površine zemljišta, koje su prije služile za kulturu bilja, iz kojega se vadio prirodni alizarin, upotrebiti za kulturu drugoga hranljivoga bilja.

Kao posljednji od policikličnih spojeva s kondenzovanim benzolovim prstenima spomenućemo fenantren ($C_{14}H_{10}$). Njega ima pored antracena u katranu, i to u frakciji iznad 270°, koju zovemo antracensko ulje. Iz katrana ga i vade, no fenantren nema onoga značenja za kemijsku industriju, što ga ima antracen, i to s razloga, što se od fenantrena tehnički ne priređuju boje naveliko. U čistu stanju on je krutina bijelih listića. Tali se kod 99°, a vrije tek kod 340°. U vodi se ne topi, ali se lako otapa u etru i u benzolu, pa u tim otopinama modro fluoreskuje.

Značenje je fenantrena poglavito u tome — kako smo to već spomenuli — što je njegova struktura, dotično njegov prsten, u vezi sa znatnim alkaloidima, poglavito s morfinom, kodeinom i tebainom. Upravo zbog toga nastojali su istraživači, da što bolje riješe pitanje strukture fenantrena, pa su kod toga došli do ovakve slike:



Takva fenantrenova struktura provjerena je, i na osnovi utjecanja kemikalija na fenantren, i na osnovi sinteza. Spomenućemo jednu takvu sintezu. Ona se sastoji u tome, da se pare difenila i etilena provode kroz vruću cijev, pa da kod toga nastaje fenantren prema jednadžbi:

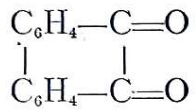
$$C_6H_5.C_6H_5 + \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_6H_4—CH\ 9\\ |\qquad\ \|\\ C_6H_4—CH\ 10\end{matrix}$$

Fenantren je svestrano proučavao Pschorr. Na ovome mjestu spomenućemo tek neke derivate. Prema naprijed navedenoj strukturi, već kod monoderivata ima pet izomerija (1, 2, 3, 4, 10). Halogeni elementi prilično se lako vežu za fenantrenski kostur. Tako na pr. utjecanjem salmijaka na fenantren u zataljenoj cijevi, a kod 320° nastaje 9, 10-diklorfenantren.

Najznatniji su hidroksilni derivati. Sintetski dolazimo do njih preko sulfonskih fenantrenovih kiselina. Između njih treba napose istaći 3, 4-dioksifenantren, nazvan zbog toga morfol, jer je taj fenantrenov derivat izlučen kao bezdušična komponenta alkaloida morfina i kodeina. To su iglice s talištem kod 143°. Daljni oksiderivat je morfenol. On ima na mjestu 3 hidroksilnu skupinu, a dvostruki vez između devetoga i desetog ugljika je razvezan tako, što se na tome mjestu nalazi dvo-

struko vezani kisik. Takav morfenol čini kostur znatnih alkaloida morfina i tebaina.

Oksidacijom fenantrena u ledenu octu spomoću kromova trioksida (CrO_3) nastaju narančaste iglice. Njihovo je talište kod 208°. To je fenantrenov kinon. Njegovu zbijenu formulu možemo napisati ovako:



Od njega možemo doći do njegovih nitro- i amidoderivata. Fenantrenov kinon je diketonskoga karaktera!

S fenatrenom završili smo ovu posebnu skupinu policikličnih spojeva. Kako smo vidjeli, u tim ciklusima nalaze se jedino ugljikovi atomi, zato su svi ti spojevi homociklični.

HETEROCIKLIČNI SPOJEVI.

1. PIRIDIN, PIPERIDIN I NJIHOVI DERIVATI. U katranima različite provenijencije nalazi se u frakciji između 80—170° jedan dušikov spoj, nazvan piridin (C_5H_5N). Iz te frakcije, t. j. iz lakoga ulja, može se obrađivanjem u olovnim posudama s razrijeđenom sumpornom kiselinom i nakon toga neutralizacijom spomoću sode ili gašena vapna izlučiti tamnosmeđe bazično ulje, iz kojega se frakcionovanom destilacijom dobiva prije navedeni dušikov spoj piridin i njegovi homolozi. To je jedno vrelo za dobivanje piridina. Zatim nastaje kod suhe destilacije takvih kostiju, iz kojih nije izvađena mast, tamna, gusta, uljena, smrdljiva tekućina, nazvana Dippelovo ulje (Oleum Dippeli). Podvrgne li se Dippelovo ulje frakcionovanoj destilaciji, to se i iz njega može izvaditi piridin.

Napokon, i iz nekih alkaloida, utjecajem lužine ili cinkova praha, može se također izlučiti taj tekući dušikov spoj. U čistu stanju vrelište je piridinu kod 115°, a smrzava se tek kod —38,2°. Specifična mu je težina 1,0033. Piridin se miješa s vodom, a njegova vodena otopina reaguje slabo bazično i miriše po bagušu. Pikrinskom kiselinom i ferikloridom, a jednako i kalijevim ferocijanidom, piridin se obara iz vodene otopine. Zbog slaba baziČnoga karaktera stvara piridin solima analogne spojeve s kiselinama.

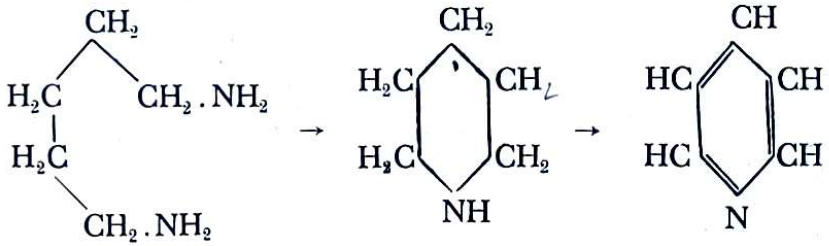
Piridin se priređuje i mnogim sintezama. Na osnovi njih dolazimo do njegove strukture. Mi ćemo spomenuti samo dvije.

Provodimo li kroz užarenu cijev acetilen i cijanovodik, to nastaje piridin prema jednadžbi:

$$2\ C_2H_2 + HCN = C_5H_5N$$

Ta nam sinteza ujedno govori, zašto se piridin nalazi u kamenougaljnom katranu. Kod suhe destilacije kamenoga uglja — kako nam je poznato — nastaju i acetilen (C_2H_2) i cijanovodik (HCN).

Druga sinteza polazi od nama poznatoga pentametilendiamina ili kadaverina. Načinimo li od te baze adicionu sol sa solnom kiselinom, pa onda tu sol zagrijavamo, ona će uz gubitak salmijaka ($NH_4 . Cl$) prijeći u hidrovani piridin, nazvan p i p e r i d i n. To je tekućina s vrelištem kod 105°, miriše po amonijaku i nalik je na alifatske amine. No treba joj svakako dati cikličnu strukturu! Zagrijavanjem piperidina s koncentrovanom sumpornom kiselinom na 300°, ili sa srebrnim acetatom na 180°, doći će do izvjesne oksidacije piperidina i on će prijeći u piridin. Taj postepeni prijelaz možemo prikazati ovakvim strukturskim formulama:

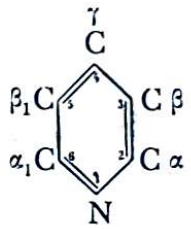


Prema toj strukturi piridin nije ništa drugo nego benzol, u kojemu namjesto jednoga ugljikova atoma i za nj vezana vodikova atoma, dolazi trovaljani amonijakov d u š i k. Zato i jest piridin predstavnik h e t e r o c i k l i č n i h s p o j e v a, t. j. t a k v i h c i k l i č n i h s p o j e v a, k o j i u s v o m p r s t e n u, u z u g l j i k o v e a t o m e, i m a j u i a t o m e d r u g i h e l e m e n a t a.

Poredimo li piridin po njegovim kemijskim svojstvima s benzolom, to ćemo naći izvjesne sličnosti i razlike. Analogija s benzolom je ponajprije u tome, što je piridin rezistentan spram oksidacijskih sredstava. S obzirom na to piridin je jači od benzola, pa ga zato vrstamo među vrlo s t a b i l n e organske spojeve. Ni vruća dušična kiselina, ni kromov trioksid ne mogu ga oksidovati! Zatim i od piridina nastaju homolozi kao i od benzola tako, da se vodikovi atomi izmjenjuju alkilskim radikalima. Kod 300° C polazi za rukom spomoću koncentrovane sumporne

kiseline sulfonovati i piridin, a piridinsulfonska kiselina staljena s jednim hidroksidom prelazi u hidroksilni derivat piridina fenolskoga karaktera. Razlika je između benzola i piridina poglavito u tome, što se piridin ne može nitrovati kao takav, nego tek njegov hidroksilni ili njegov aminoderivat. Dalje, što klorderivati piridinovi prelaze s amonijakom u aminopiridine, a s hidrazinom ($NH_2 . NH_2$) u piridinhidrazine. Bazičan karakter piridina već smo istakli, pa su od piridina poznate nesamo soli, već on stvara s kovinskim solima i dvosoli.

Napišemo li još jednom strukturu piridina, to možemo pojedine članove u prstenu označiti brojevima, a ugljikove atome, s kojima jeste vezan još po jedan vodikov atom, grčkim slovima. Stvar će biti ovakva:



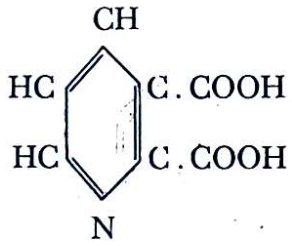
Prema ovoj strukturi izlazi na vidjelo, da monoderivata ima u t r i izomerije, i to, kao α (2, 6), β (3, 5) i kao γ (4). Diderivati s jednakim skupinama mogu da budu već u š e s t izomerija, a s različnim skupinama u d v a n a e s t. Još treba spomenuti, da piridin poradi svoga neugodna mirisa i jednako neugodna teka služi za denaturisanje spirita, ali i kao podesno otapalo u različne praktične i naučne svrhe.

Prelazeći na derivate piridina najprije ćemo spomenuti njegove h o m o l o g e. Već smo rekli, da i njih ima u katranu, pa se iz njega i dobivaju frakcionovanom destilacijom. Monometilpiridina ($C_5NH_4 . CH_3$) ima u 3 izomerije. One se nazivaju p i k o l i n i. Dimetilpiridini se javljaju u 9 izomerija i zovu se l u t i d i n i, a trimetilpiridini mogu da budu u 22 izomerije i zovu se k o l i d i n i. Ti su piridinovi homolozi od značenja za sintezu alkaloida.

Od daljnih derivata već smo spomenuli, kako se mogu prirediti oksi- i aminopiridini. No od svih najznatniji su karbo-

ksilni derivati zato, što su piridinske mono- i dikarbonske kiseline u vezi s nekim alkaloidima. To se razbira već i iz njihovih imena. One su kruta tjelesa. Piridinska kiselina ima karboksilnu skupinu u α-položaju, a zove se pikolinska kiselina. Ona sa karboksilnom skupinom u β-položaju jeste nikotinska kiselina, a u γ-položaju izonikotinska. Te kiseline mogu se proizvesti oksidacijom dotičnih piridinovih homologa, a jednako tako i oksidacijom nekih alkaloida.

Jednako se tako oksidacijom di derivata mogu prirediti i piridinske kiseline s dvije karboksilne skupine. Od njih je najznatnija kinolinska kiselina. Ona ima jednu karboksilnu skupinu u α-položaju, a drugu u β-položaju. Njezina je dakle struktura ovakva:



Budući da piridinske kiseline imaju u sebi i amonijakov dušik i karboksilne skupine, to one pokazuju amfoterni karakter, t. j. one su prema prilikama i baze, i kiseline. Kao baze na pr. mogu i te kiseline s drugim kiselinama stvarati soli, a sa solima dvosoli. No one mogu da stvaraju soli i s bazama. Tako je na pr. karakteristična bakrena sol tih kiselina, po kojoj se mogu razlučiti jedna od druge.

Kod ostalih piridinovih derivata nećemo se zadržavati.

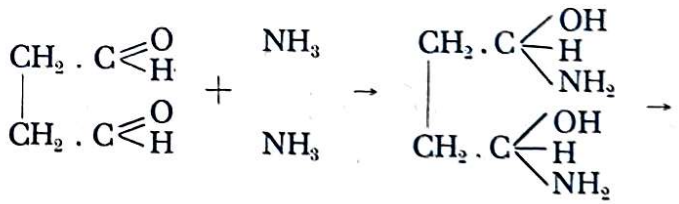
Još ćemo spomenuti nekoliko riječi o hidrovanom piridinu. Za nj smo već čuli, da se zove piperidin ($C_5H_{11}N$). Ime mu potječe odatle, što je taj spoj prvi put proizveden iz alkaloida piperina, zagrijavanjem s lužinom; taj se alkaloid nalazi u biberu.

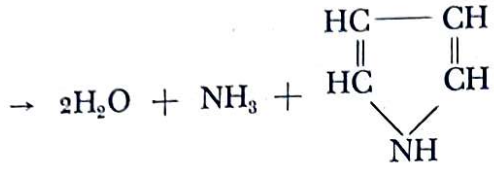
Osobito su karakteristični oni derivati piperidina, što su nastali zamjenom vodikova atoma, vezana za dušik u piperidinovu prstenu. Taj prsten nije onako stabilan i jak kao piridinov, pa ga možemo razbiti različitim sredstvima. Tako na pr. oksi-

dacijskim sredstvima, kao što je vodikov peroksid, zatim fosfornim kloridima, trajnim metilovanjem, t. j. uvođenjem metilnih skupina namjesto vodikovih atoma dotle, dok se prsten ne raspadne.

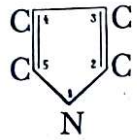
2. PIROL, PIRAZOL I NJIHOVI DERIVATI. Dosada prikazani aromatski spojevi, kao i policiklični i heterociklični spojevi, imali su u svojim prstenima uvijek po 6 atoma. Prsteni su im heksagoni! Sad ćemo upoznati neke heterocikličke spojeve, koji imaju u prstenu samo 5 atoma. To je u prvom redu pirol (C_4H_5N). Sam taj spoj, dotično pirolova jezgra, od velikoga je značenja za promatranje biokemijski i fiziološki znatnih organskih spojeva. Nesamo da se taj prsten nalazi u alkaloidima, kao što su nikotin, atropin i kokain, nego i u kemijski osobito vrijednim spojevima, kao što je klorofilno zelenilo, i onda crvena boja krvi, hemoglobin. Što više, u najnovije vrijeme našlo se istraživača, kao na pr. Troensegaard, i oni su postavili hipotezu, da se pirolovi prsteni nalaze i u unutrašnjoj strukturi najznatnijih biokemijskih spojeva, a to su proteini ili bjelančevine. Sve je to razlog, da organska kemija navraća pirolu i njegovim derivatima naročito veliku pažnju.

Pirol se nalazi i u kamenougaljnom katranu i u Dippelovu ulju, gdje nastaje jamačno, kao i piridin, iz acetilena i dušikovih spojeva, i to — kako se eksperimentski može dokazati — provođenjem acetilena i amonijaka kroz užarene cijevi. No pirol se može i umjetno načiniti. Od mnogih sinteza, kojima su se u novije vrijeme bavili mnogi odlični organski kemičari (Knorr, Willstätter i Harries), navešćemo samo Harriesovu sintezu iz sukcinaldehida i amonijaka. Ona se vrši ovako:



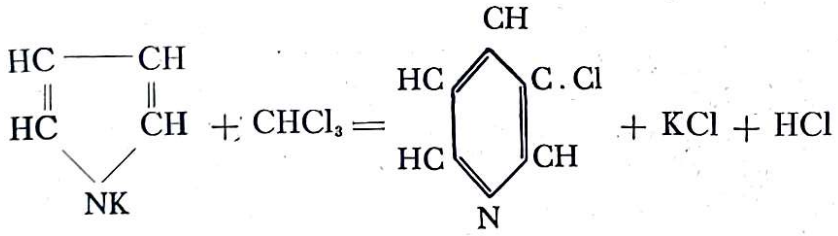


To će reći, najprije nastaje kondenzacijom adicioni produkat, on se poslije raspada u vodu, amonijak i u pirol. Prema tim sintezama dajemo pirolovu prstenu ovakvu strukturu:



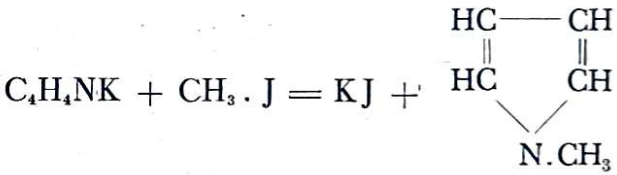
Tehnički vade pirol iz Dippelova ulja. On se nalazi u frakciji između 98—150°. U čistu stanju on je bezbojna tekućina, u uzduhu posmeđi i ima miris po kloroformu. Vrelište mu je kod 126°, a specifična težina 0,9752. Pirol se u vodi teško topi, a lakše se topi u razrijeđenim kiselinama. Lako se otapa također u etru i u alkoholu. S jakim kiselinama prelazi, jamačno zbog polimerizacije, u smolastu tvar. Držimo li u pirolovim parama čamovu (crnogoričinu) trijesku, nakvašenu solnom kiselinom, to će ona postati c r v e n a kao trešnja.

Po svojim kemijskim svojstvima pirol je nalik na aniline, a donekle i na fenole. Tako na pr. može se u pirolu vodik, u imidskoj skupini (NH), zamijeniti kalijem, jednako kao i vodik u fenolskoj skupini (OH). Pirolkalij (C_4H_4NK) jeste kruto tijelo. Poput anilina, i poput fenola, lako reaguje s halogenim elementima; a jednako se tako lako unose kao i kod anilina metilne skupine. Zagrijava li se pirolkalij s kloroformom nastaje — kako je to prvi konstatovao C i a m i c i a n — β-klorpiridin prema jednadžbi:



Ta je reakcija karakteristična za sve spojeve, koji imaju u sebi pirolov prsten!

Prelazeći na p i r o l o v e d e r i v a t e najprije ćemo spomenuti, da su poznati i njegovi homolozi, što se nalaze također u animalnom ulju. Ostali derivati nastaju, bilo supstitucijom vodikovih atoma vezanih za ugljik u pirolovu prstenu, bilo supstitucijom vodika u pirolovoj imidoskupini (NH). Tako je na pr. spomenuti C i a m i c i a n načinio, pod utjecajem joda u etarskoj otopini na pirolkalij, spoj j o d o l (C_4J_4NH). Taj se spoj može načiniti i direktno iz pirola. Jodol je zamjena za jodoform; intenzivnije utječe od jodoforma, a nema poznatoga intenzivnog mirisa jodoforma. Sam pirolkalij nastaje otapanjem elementarnoga kalija u pirolu uz oslobođenje elementarnoga vodika! Natrij ne utječe tako na pirol. Pirolkalij (C_4H_4NK) je podesan za proizvođenje daljnih derivata. To pokazuje i ova reakcija:



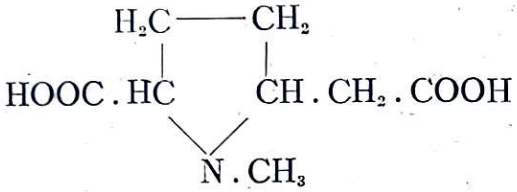
t. j. dobije se metilpirol.

O biokemijski znatnim spojevima s pirolovim prstenom biće govora u biokemiji. Ovdje ćemo spomenuti, da se pirol hidruje, na pr. cinkom u octenoj kiselini. Hidrovanjem pirola nastaje najprije p i r o l i n (C_4H_7N) i napokon p i r o l i d i n (C_4H_9N). Hidrovani piroli dobivaju se i rastvaranjem nekih alkaloida i proteina. Kod njih je bazičan karakter jači, negoli i u samoga pirola. Vredniji je pirolidin; od njega se odvode neke kiseline, i za njih je konstatovano, da se nalaze u proteinima (prolin i oksiprolin), kao i u nekim alkaloidima (tropinska kiselina i ekgoninska kiselina).

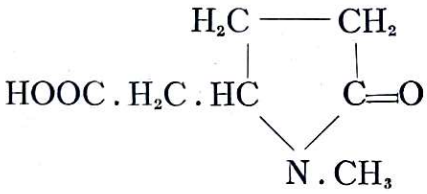
Upravo poradi toga nastojali su neki istraživači sintetski prirediti pirolidin. Tako na pr., može se taj spoj načiniti reduktivnim sredstvima iz etilenskoga cijanida i tetrametilendiamina.

Derivate pirolidina, prolin i oksiprolin, upoznaćemo u biokemiji među produktima nastalima hidrolizom proteina. Ovdje

ćemo spomenuti samo dvije kiseline, što su u vezi s alkaloidima i to s tropinom i s ekgoninom. Prva je tropinska kiselina. Ona nastaje kao oksidacijski produkat tropina i ekgonina. No ona je 1-metilpirolidin-2, 5-karbonoctena kiselina. Prema tome njezina je struktura ovakva:

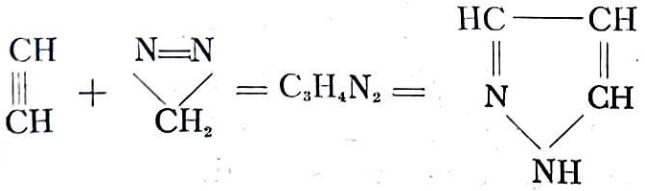


Druga je ekgoninska kiselina. Ona je također u vezi s navedenim alkaloidima. Po svom je sastavu ketokiselina, a ima povrh toga u položaju 1 metilnu skupinu, a u položaju 5 preostatak octene kiseline. Prema tome ona se ukazuje ovako:

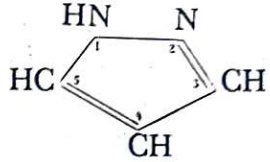


Tako smo upoznali pirol i njegove derivate.

Pirazol ($C_3H_4N_2$) je heterocikličan spoj s 5 atoma u prstenu, a od njih su dva dušikova atoma. S pirazolom i njegovim derivatima mnogo se bavio učenik Emila Fischera Knorr; on je u vezi s pirazolom načinio poznati medicinski pripravak antipirin. Pirazol je sintetsko tijelo, a može se prirediti različnim sintezama. Jedna je od njih starija (god. 1883.) od Pechmana i vrši se preko acetilena i diazometana, pa je možemo prikazati ovakvim strukturskim formulama:

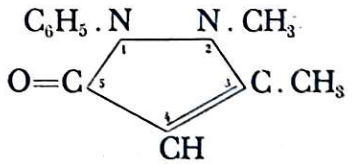


Strukturnu formulu pirazola možemo napisati i ovako i umijeti u nju Knorrove brojeve:



Za tu strukturu na pr. govori i Knorrova sinteza iz nezasićenih aldehida i ketona s hidrazinom. Zatim za tu strukturu govori to, što pirazol nije mnogo sličan pirolu. Vanredno je stabilan i jače je bazičan. U čistu stanju to su dugački bezbojni kristali, s talištem kod 170°, a s vrelištem kod 185°. S kiselinama daje soli. Po svojim derivatima jeste on blizu benzolu i piridinu. Kako je to Knorr dokazao, aromatski karakter pirazola očituje se utjecajem sumporne i dušične kiseline, zatim time, što se aminoderivat vlada kao anilin, t. j. može se diazotovati, a hidroksilni se njegov derivat vlada kao fenol. Jednako tako metilna skupina, na strani, može se oksidovati u karboksilnu skupinu, kao i kod benzola. Hidrovanjem prelazi pirazol najprije u pirazolin, uljenu tekućinu, što vrije kod 144°. Ona je slaba baza i nalik je na masne spojeve. Naposljetku daljim hidrovanjem dobivamo od pirazola pirazolidin, koji je u čistu stanju raspadajno tijelo.

Neki derivati pirazolovi jesu osobiti lijekovi. To je u prvome redu Knorrov antipirin. Po svome sastavu on je 1-fenil-2, 3-dimetil-5-pirazolon. To su bijeli listići, koji se tale kod 113° i vladaju se kao jednokisela baza, a ona stvara s kiselinama soli. što se tope u vodi. Strukturu antipirina možemo prema naprijed navedenom napisati ovako:

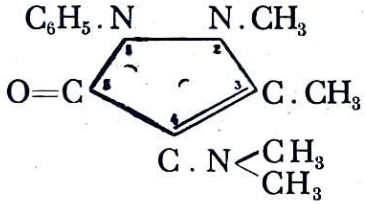


Postanak antipirina dosta je komplikovan. Polazi najprije od pirazola prema pirazolinu, a od njega treba načiniti keton

pirazolon (ketonska je skupina na 5!). Onda tek treba zgodno unijeti fenilnu skupinu i dvije metilne. Knorr je svestrano proučavao reakcije antipirina s drugim spojevima, pa je na osnovi toga došao do zaključka, da dvostruka veza u antipirinu, kod tih reakcija, ima sposobnost da mijenja mjesto.

Od antipirina prave se i neki drugi lijekovi zgodnim kombinacijama. Tako je na pr. salipirin spoj antipirina sa salicilnom kiselinom, a do njega dolaze na osnovi toga, što je antipirin jaka jednokisela baza.

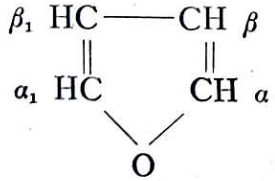
Zatim je poznat preparat piramidon, po svome sastavu 4-dimetilaminoantipirin. Struktura piramidona prikazuje nam se ovako:



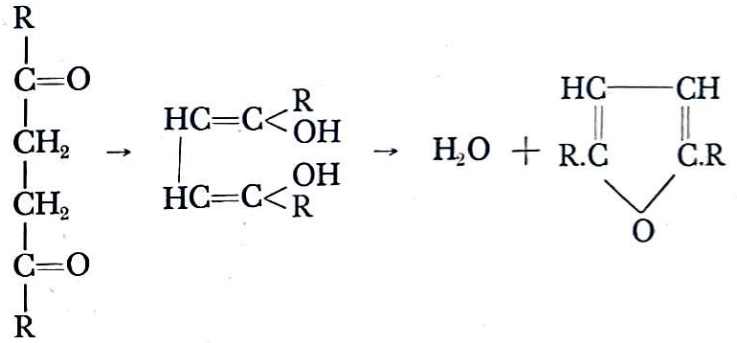
U novije vrijeme načinjeni su još i neki drugi derivati kao i kombinacije medicinskih pripravaka. Oni su u vezi s antipirinom. Zgodno se postanje tih preparata prikazuje postepeno sve od uglja jednom slikom, koja naliči na stablo rodoslovlja počevši od izlaznoga materijala, od kamenoga uglja. Takvu sliku zbog reklame razašilje poznata njemačka tvornica I. G. Farbenindustrie.

3. FURFURAN I TIOFEN. Onaj prvi ima heterocikličan prsten s 5 atoma, a od njih je jedan kisikov atom (C_4H_4O), dok drugi ima, mjesto toga kisikovoga atoma, sumpor; pa se zato i zove tiofen (C_4H_4S).

Furfuran ima na osnovi sinteze, i na osnovi njegovih derivata, ovu strukturu:

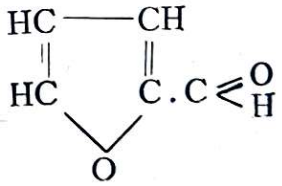


On je tekućina, što vrije već kod 36°. Sam furfuran nije osobito vrijedan, znatniji su njegovi derivati. Struktura furfurana osniva se na tome, što s natrijem ne razvija vodik, dakle nema u sebi hidroksilne skupine. Dalje ne reaguje on niti s hidroksilaminom, a niti s fenilhidrazinom, t. j. nema u sebi karbonilske skupine. Povrh toga i sinteza furfuranovih derivata, na pr. iz diketona, sredstvima za oduzimanje vode, govori za naprijed navedenu njegovu strukturu. Ta sinteza ilustruje se ovako:



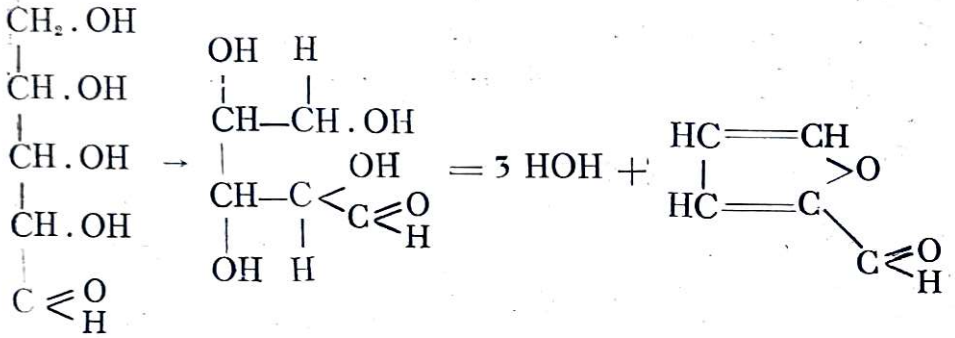
To će reći, diketon prelazi najprije intramolekulskim razmještajem u nestabilan oblik jednoga hidroksilnog derivata, a taj intramolekulskom anhidridacijom prelazi u pravi derivat furfurana.

Od derivata furfurana najznatniji je furfurol. On ima na mjestu α jednu aldehidsku skupinu. Prema tome je on spoj, koji ima karakter aromatskoga aldehida. Struktura mu je ovakva:



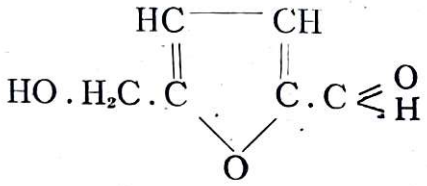
To je tekućina, koja vrije kod 162°, u uzduhu posmeđi. Nastaje zagrijavanjem pentoza, t. j. aldehida petorovaljanih alkohola, koje vrstamo među sladore, dotično iz njihovih polimernih

produkata, što ih zovemo **pentozani**. Takvi se pentozani na pr. nalaze u slami, pa zato slama pokazuje t. zv. furfurolsku reakciju. Za to je treba zagrijavati s kiselinama, pa će se u destilatu skupiti nešto furfurola. Postanje furfurola iz pentoze ($C_5H_{10}O_5$) objašnjavamo ovako:



Furfurol daje destilatu miris po svježem raženu kruhu, a s anilinom i solnom kiselinom oboji se intenzivno **crveno**.

Prema tome jeste furfurol u vezi s pentozama. Sa sladorima, koje nazivamo heksozama, i to poglavito s ketoheksozama, jeste u vezi oksimetilfurfurol. On ima ovakav sastav:

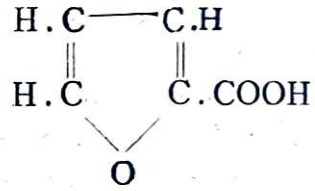


Nastaje zagrijavanjem ketoheksoza na pr. voćnoga sladora ili fruktoze s razrijeđenim kiselinama. Oksimetilfurfurol stvara zagrijavan koncentrovanom solnom kiselinom i rezorcinom tamnocrven talog. Ta nam reakcija treba, da raspoznamo prirodni med od umjetnoga. Umjetni med priređuju hidrolizom običnoga sladora (saharoze), zagrijavanjem s razrijeđenim kiselinama. U takvim prilikama stvara se usput i izvjesna mala količina oksimetilfurfurola! Zato umjetni med pokazuje navedenu reakciju. Prirodni med je smjesa dekstroze (d-glukoze) i levuloze (l-fruktoze), koja **nema** u sebi oksimetilfurfurola. Zato je kod prirodnog meda spomenuta reakcija negativna.

Oksidacijom furfurola srebrnim oksidom prelazi njegova aldehidska skupina u karboksilnu. Tako nastaje kiselina, koja se zove **pirosluzna kiselina**. Ime toj kiselini potječe odatle, što nastaje i suhom destilacijom jedne kiseline, koja se priređuje oksidacijom sladora galaktoze i zove se sluzna kiselina:

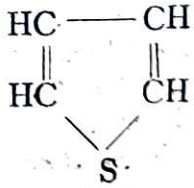
$$COOH.(CH.OH)_4.COOH$$

Pirosluzna kiselina je kristalizovano tijelo. Tali se kod 132°. U vrućoj se vodi lako otapa. U kemijskom obziru pokazuje sličnost s aromatskim kiselinama i s nezasićenim masnim kiselinama. Struktura joj je ovakva:



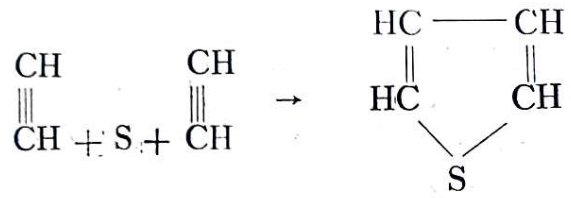
Aromatski njezin karakter pokazuje se na pr. time, što se može dimljivom sumpornom kiselinom sulfonovati. No mnogo više pokazuje sličnost s nezasićenim masnim kiselinama. Nju možemo lako oksidovati, a ujedno pokazuje nama poznate reakcije na nezasićene spojeve s alkalijskom otopinom kalijeva permanganata i s elementarnim bromom. Vrlo lako adira četiri bromova atoma!

Na furfuran možemo nadovezati **tiofen** (C_4H_4S). Za nj smo rekli, da ima analognu strukturu kao i furfuran, samo što je kisik izmijenjen sumporom. Zato nam se tiofenova struktura prikazuje ovako:



Tiofen i njegovi homolozi nalaze se u malenim količinama u laku katranovu ulju, pa su pratioci benzola i njegovih homologa. Oni su ujedno razlog, da se benzol, toluol i ksilol mijenjaju često na svijetlu i u uzduhu.

Tiofen se može i sintetski prirediti. Tako na pr. provođenjem acetilena preko pirita (FeS_2) kod 300° C. Reakcija je ova:

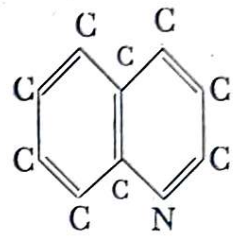


Zatim možemo proizvesti tiofen i iz natrijeva sukcinata spomoću fosfornog pentasulfida zagrijavanjem. Kod toga se razvija burno sumporovodik, a predestilovanjem dobije se tekućina, koja se uglavnom sastoji od tiofena.

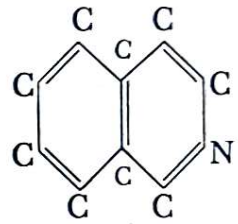
Čist je tiofen bezbojna tekućina i ona vrije kod 84°. Budući da mu je vrelište blizu benzolovu vrelištu, to ga je teško od benzola odijeliti. Specifična težina tiofena je 1,062. Prema tome je tiofen teži od vode.

Rekli smo, da su poznati i tiofenovi homolozi. Tako je na pr. metiltiofen nazvan t i o t o l e n. Oksidacijom toga spoja može se metilna skupina oksidovati u karboksilnu skupinu, pa tako nastaje već prema izlaznome metiltiofenu α- ili β-t i o f e n s k a k i s e l i n a.

4. KINOLIN I IZOKINOLIN. Na dosada prikazane heterociklične spojeve možemo nadovezati i takve, koji imaju u sebi više prstena, ali u tim prstenima nijesu jedino ugljikovi atomi. To su u prvom redu k i n o l i n i i z o k i n o l i n (C_9H_7N). Jednako onako, kao što je piridin po svojoj strukturi analogan benzolu, samo što ima mjesto jednoga ugljikova atoma u prstenu dušikov atom, tako su kinolin i izokinolin a n a l o g n i n a f t a l i n u ($C_{10}H_8$). Zamislimo li strukturu naftalinovu, gdje se u jednom prstenu mjesto ugljikova atoma nalazi dušikov, to ćemo dobiti kinolinsku jezgru, koja nam se prikazuje ovako:

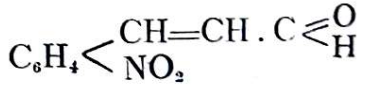


Prema tome je kinolin u neku ruku monoderivat naftalina. Kako pak monoderivata naftalinovih ima u dvije izomerije, to i kinolin ima još jedan izomeran oblik, gdje je tako rekavši dušikov atom u α-položaju. Zato je izokinolin prikazan ovako:



Kinolina ima u kamenougaljnom katranu i u Dippelovu ulju. Dosta se teško potpuno očisti od drugih primjesa. Čist je bezbojna tekućina, ona jako lomi svijetlo i ima neugodan miris. Vrelište joj je dosta visoko i leži kod 236°, a specifična težina veća joj je od vode i kod 0° iznosi 1,1081. Skrućuje se kod —22,6°.

Naprijed navedenu strukturu opravdava sinteza kinolina. Njom su se bavili mnogi organski kemičari, kao na pr. B a e y e r, K ö n i g s i S k r a u p. B a e y e r o v a sinteza je redukcija orto-nitrocimetnoga aldehida. U njemu se nalaze prema strukturi ove skupine:



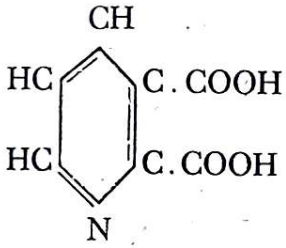
S k r a u p o v a sinteza izvodi se tako, da se grije anilin, glicerin, sumporna kiselina i nitrobenzol. Sumporna kiselina

pretvara glicerin u akrolein, a anilin stvara s akroleinom adicioni produkat ovoga sastava:

$$C_6H_5 . NH . CH{=}CH . C\lessgtr{O \atop H}$$

Nitrobenzol vrši kod te reakcije oksidaciju — nestaju zališni vodikovi atomi — i tako dolazi do postanja kinolinskoga prstena.

Za navedenu strukturu kinolina govori i to, što kinolin daljnom oksidacijom stvara dvobazičnu kiselinu. Nju smo upoznali kao derivat piridina, a jer nastaje iz kinolina, ime joj je kinolinska kiselina. Njena je struktura ovakva:



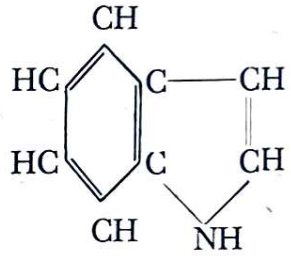
To će reći, jednako onako, kao što naftalin oksidacijom stvara nama poznatu ftalnu kiselinu, tako oksidacijom kinolina, koji je prema svojoj strukturi blizu naftalina, nastaje kinolinska kiselina. Ona je analogna ftalnoj kiselini. Dodamo li kinolinskoj kiselini gašena vapna i destilujemo li je, to ćemo u destilatu dobiti piridin.

Od kinolina odvode se analogni derivati kao i od naftalina. Kinolin se i sulfonuje. Taljenjem kinolinsulfonskih kiselina s kalijevom lužinom prelaze one u hidroksilne kinolinove derivate. S kalijevim cijanidom prelaze u cijankinoline itd. Mi se kod tih derivata nećemo pobliže zadržavati, nego ćemo istaći, da je kinolinski, a jednako tako i izokinolinski kostur konstatovan u mnogim vrlo znatnim alkaloidima. Zato su takvi spojevi u vezi s proučavanjem alkaloida i s pokušajima, da se ti znatni biljni spojevi prirede i umjetnom sintezom.

Izokinolin nalazi se također kao i kinolin u kamenougaljnom katranu. On je također bezbojna tekućina, koja vrije

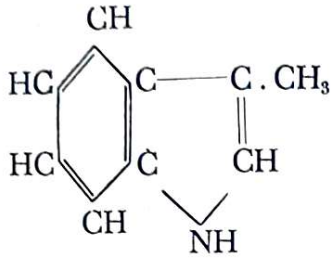
samo za 1° više, negoli kinolin, t. j. kod 237°, a kad ga ohlađivanjem ukrutimo, tali se tek kod +21°. Za navedenu njegovu strukturu govori poglavito to, što oksidacijom izokinolina nastaje i ftalna kiselina!

5. INDOL I NJEGOVI DERIVATI. INDIGO. Već smo upoznali pirolov prsten i istakli njegovu biokemijsku vrijednost. Istraživanja jednoga dušikova spoja u katranu, a koji je u vezi s indigom, pa je nazvan indol (C_8H_7N), pokazala su, da je i to jedan heterocikličan spoj, u kojem se nalaze dva prstena međusobno kondenzovana, i to benzolov i pirolov. Na osnovi tih istraživanja konstruisana je struktura indola ovako:



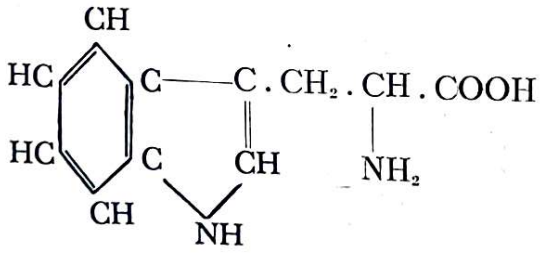
Prema tome mora da ima indol u sebi izvjesna benzolova i neka pirolova svojstva. On je vanredno slaba bazičnoga karaktera, pokazuje pirolsku reakciju sa solnom kiselinom, t. j. oboji se crveno. Njegovo prisustvo u kamenougaljnom katranu objašnjava se time, što se indol može prirediti provođenjem acetilena (C_2H_2), pomiješana s ugljičnim monoksidom (CO) i parama anilina ($C_6H_5 . NH_2$) kroz užarenu cijev na neko 600—700°. Indol je kruto tijelo neugodna mirisa, ali zgodnim supstitucijama može se taj miris pretvoriti u ugodan, pa zato služi indolska baza za proizvođenje parfema.

Indol je prema tome spoj, podesan za najrazličitije supstitucije. Mi ćemo spomenuti tek nekoje derivate od biokemijskoga značenja, pa ćemo se s njima sastati i u biokemiji i u našim analitskim vježbama. Tako je najprije metilni derivat indola s metilnom skupinom u pirolovu prstenu. Ime mu je skatol i nalazi se kao normalna sastojina fekalija. Njima daje on neugodan miris. Usto je raspadajni produkat bjelančevina ili proteina, i od njih nastaje gnjiljenjem. Struktura mu je ovakva:



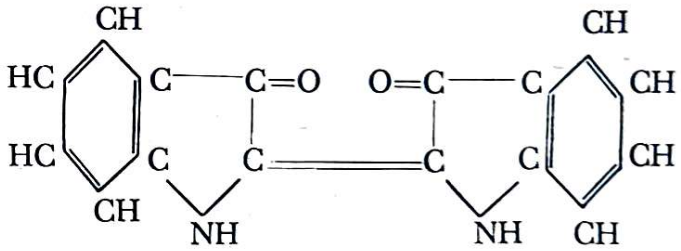
Kako vidimo taj derivat indola, drukčije kruto tijelo, može da posluži za priredbu daljnih spojeva još i time, što nastaju promjene u metilnoj skupini. Ponajprije ćemo istaći, da može mjesto metilne skupine stajati hidroksilna. Takav spoj je h i d r o k s i l n i derivat indola, nazvan i n d o k s i l. Prema svojoj strukturi indoksil ima fenolski karakter. Već smo i prije čuli, da nastaju neka tjelesa fenolskoga karaktera, u prvom redu para-krezol, kod gnjiljenja proteina u probavnim organima. Da se naš organizam zaštiti od njihova otrovna utjecaja veže on tjelesa fenolskoga karaktera za sumpornu kiselinu. To se zbiva i s indoksilom, pa zato u patološkim slučajevima, a minimalno i u normalnim prilikama, ima u našoj mokraći indoksil-sumporne kiseline, zvane još i m o k r a ć n i i n d i k a n. Kako se prisustvo mokraćnoga indikana dokazuje u mokraći, navedeno je u našoj analitskoj kemiji!

Iz tih navoda fiziološkoga karaktera razbiramo, da se jamačno u bjelančevinama nalaze sastojine, koje imaju u sebi indolov prsten. Kako ćemo čuti u biokemiji, to je u prvom redu jedna aminokiselina, nazvana t r i p t o f a n, a koja ima na onome mjestu, gdje se nalazi kod skatola metilna skupina, a kod indoksila hidroksilna skupina, preostatak α-aminopropionske kiseline, poznate kao a l a n i n. Prema tome je triptofan indol-alanin, i prikazuje se po svojoj strukturi ovako:



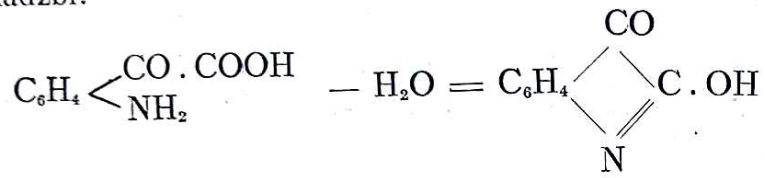
No o tim spojevima biće govora još i u biokemiji.

Na ovome mjestu prikazaćemo vezu između indola i poznate boje i n d i g a ($C_{16}H_{10}O_2N_2$). Prirodan indigo nalazi se kao bezbojno tijelo u obliku glukozida i n d i k a n a, naročito u lišću nekoga bilja. To su Indigofera tinctoria i I. leptostachya. Te su se biljke gajile u velikim količinama naročito u Indiji i na Javi. Sam glukozid indikan je kristalinsko tijelo i ima ovaj empirijski sastav: $C_{14}H_{17}O_6N + 3\ H_2O$. U lišću navedenoga bilja nalazi se i jedan e n c i m, nazvan i n d i m u l z i n. On ima sposobnost — kako smo to na pr. već čuli za encim emulzin — da u vodenoj tekućini rastvara glukozid u glukozu i u ostale njegove komponente. Ekstrahujemo li dakle vodom lišće spomenutoga bilja — ta voda ne smije biti vruća, jer bi uništila encim — to će se u toj vodenoj tekućini rečeni glukozid raspasti u glukozu i u nama već poznati derivat indola, zvan indoksil (C_8H_6NOH). To je žuta kristalinska tvar. Ona se tali kod 85°. U slabo kiseloj tekućini taj je spoj stalan. No u slabo bazičnoj otopini oksidovaće kisik iz uzduha indoksil u indigo ($C_{16}H_{10}O_2N_2$). Kod toga držimo, da se dva indoksila međusobno združuju, i da indigo ima ovakvu strukturu:



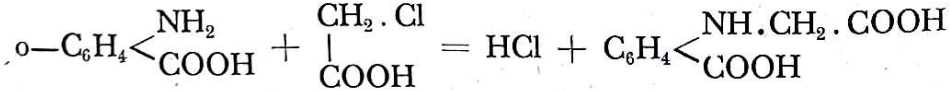
Da indigo zaista ima ovakvu strukturu, može se dokazati ovim putom: Utjecajem dušične kiseline na indigo nastaje iz njega spoj i z a t i n ($C_8H_5O_2N$). Da taj izatin ima u sebi indolov prsten, dokazuje se sintezom izatina. Ta se sinteza vrši preko orto-nitrobenzoilklorida. Sastav mu je ovaj:

Utjecajem srebrnoga cijanida (AgCN) može se klor u tom spoju zamijeniti cijanovom skupinom. Saponifikacijom takvoga nitrila prelazi ona u karboksilnu skupinu. Podvrgne li se redukciji tako dobivena kiselina, koja još uvijek ima u sebi neoštećenu nitroskupinu, njezina će nitroskupina prijeći u aminoskupinu. Oduzetkom vode iz tako nastaloga spoja nastaće i z a t i n prema jednadžbi:

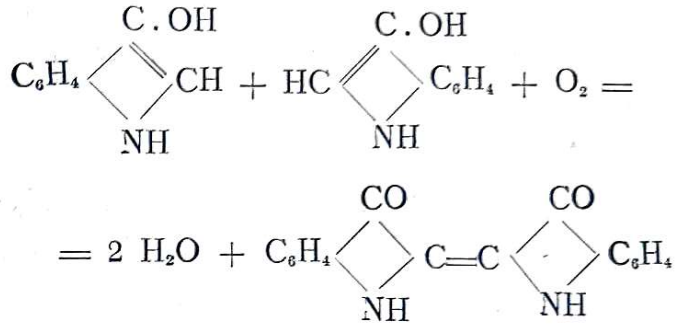


Kako vidimo, izatin ima u sebi jednu hidroksilnu skupinu i dvostruko vezani kisik, a sve to u pirolovu prstenu. Zato postepenom redukcijom toga spoja možemo naposljetku doći do samoga indola. Njegovu smo strukturu već prije prikazali. Taj je postupak ujedno i jedan dokaz za pravilnost navedene strukture indola.

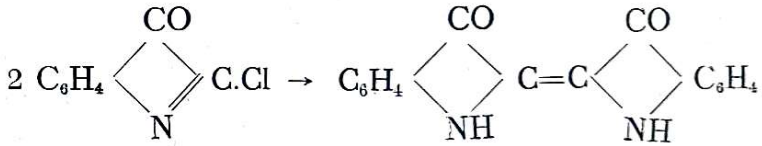
Tu strukturu provjerili su i sintetskim putom. Tim putom došlo je i do u m j e t n e s i n t e z e indiga. Mi ćemo navesti na ovome mjestu samo onu sintezu, kojom se indigo pravi naveliko. Ona je uglavnom djelo organskog kemičara B a e y e r a i njegovih saradnika. Kako smo već prije spomenuli, za sintezu indiga treba nam antranilna kiselina. To je orto-aminobenzojeva kiselina! Zato smo i upoznali metode, kako proizvode antranilnu kiselinu naveliko. Utječemo li na antranilnu kiselinu monokloroctenom kiselinom, to će doći do ove reakcije:



Tako nastali spoj može se nazvati o r t o - f e n i l g l i c i n k a r b o n s k a kiselina. Taljenjem s natrijevim hidroksidom raspada se ta kiselina u vodu, u ugljični dioksid i u indoksil; a za indoksil smo već čuli, da otopljen u lužinama s kisikom iz uzduha prelazi u indigo:



Da zaista indigo ima već prikazanu strukturu, dokazuje nam i to, što iz izatina, a za nj smo čas prije čuli, kako se sintetski može proizvesti, možemo fosfornim pentakloridom načiniti i z a t i n s k i k l o r i d. Obrađujemo li izatinski klorid cinkovim prahom i octenom kiselinom, to on prelazi u indigo prema ovoj strukturskoj jednadžbi:



Umjetno, tehnički priređeni indigo zove se i n d i g o t i n. To je modar prah, koji trenjem dobiva crveni bakreni sjaj. U vakuumu može se pretvoriti u paru, pa je i para crvena. U vodi se ne topi. Topi se u anilinu i u ledenoj octenoj kiselini. Za bojenje tom bojom potrebno je taj prah pretvoriti u takvu modifikaciju, koja se u vodi topi. Dimljivom sumpornom kiselinom sulfonuje se i prelazi u indigosulfonsku kiselinu, a ona se u vodi topi. Takvom vodenom otopinom može se onda kvasiti tkivo, koje hoćemo obojati.

M o d r i i n d i g o redukuje se u kristalizovanu tvar, nazvanu b i j e l i i n d i g o ($C_{16}H_{12}O_2N_2$). Ta tvar ima dva vodikova atoma više od modroga indiga. No ta b i j e l a kristalinska tvar ima fenolski karakter, pa se zato t o p i u lužnatoj tekućini. Takva lužnata tekućina prelazi utjecajem kisika iz uzduha opet u modri indigo prema jednadžbi:

$$C_{16}H_{12}O_2N_2 + O_2 = H_2O_2 + C_{16}H_{10}O_2N_2$$

Kvase li se dakle tkiva, zbog obojenja indigom u alkalijskoj otopini bijeloga indiga, to će se bijeli indigo uvući u pore dotičnoga tkiva. Razastre li se nakon toga tkivo tako, da dolazi obilno u kontakt s uzduhom, to će bijeli indigo prijeći u modri i tkivo će biti stalno modro obojano indigom.

Kako iz svega ovoga razbiramo, vrlo je znatno praktično pitanje, kakvo je sredstvo podesno za redukciju modroga indiga u bijeli. Pri tom poslu ravna se postupak prema tome, kakvo tkivo treba obojati indigom. No kao osobito zgodno sredstvo, u prvom redu za vunu i pamuk, upotrebljava se hiposulfit, sol hiposumporaste kiseline. U tu svrhu načinimo mješavinu cinkova hiposulfita s vapnenim mlijekom. U toj mješavini obori se cinkov hidroksid, a kalcijev hiposulfit ostane u otopini. Stavimo li u tu otopinu prije toga vodom izmiješani modri indigo (on se u vodi ne otapa!) i zagrijemo smjesu na 60°, to ćemo dobiti koncentrovanu alkalijsku otopinu bijeloga indiga. Prema potrebi valja tu otopinu razrjeđivati i njom se služiti za bojenje. Samo bojenje indigom prema tome je relativno vrlo prosto, i to poglavito stoga, što kod toga bojenja ne treba tkaninu prije močiti u posebnim močilima. Dalje, što se gotovo sav posao vrši kod obične temperature, a povrh svega toga, bijeli indigo prelazeći u porama tkanine napokon u modri indigo, taloži se ondje u vanredno sitnim, ali u vodi netopljivim česticama. Zato je bojenje s indigom trajno i stalno i ne može se lako promijeniti ni kod pranja vodom i sapunicom, ni utjecanjem uzduha i svijetla. Sva ta svojstva pokazuje umjetni indigo skoro još i bolje od prirodnoga, pa je danas umjetni indigo skoro sasvim istisnuo prirodni.

Napokon ćemo još navesti, da ima heterocikličnih spojeva i s t r i prstena; jednako onako, kako se kinolin odnosi spram naftalina, odnosi se a k r i d i n spram antracena. Akridin spominjemo i zato, što se od njega odvode mnogi znatni derivati, koji u novije vrijeme služe kao boje i kao mnogo upotrebljavani terapeutski preparati.

BILJNI ALKALOIDI.

1. NA HETEROCIKLIČNE DUŠIKOVE SPOJEVE NADOVEZUJE SE GRUPA ALKALOIDA. NJIHOVA OPĆENITA SVOJSTVA. Već od davnine služili su se ljudi s mnogim biljem kao lijekovima. S razvitkom biljne kemije na početku prošloga stoljeća ide uporedo i otkriće čitavoga niza biljnih produkata, koji po svom fiziološkom utjecaju vrše otada dodanas vrlo znatnu ulogu u medicini. Ti su spojevi nazvani zajedničkim imenom a l k a l o i d i. Obično razumijevamo pod tim imenom biljne produkte bazičnih svojstava. U njima se nalazi dušik i to u cikličnom obliku. Dakako da to nije potpuno zaokružena definicija alkaloida. S kemijskog stajališta treba istaći, da naziv alkaloidi ne obuhvata tačno ograničenu skupinu spojeva, nego je to većma jedan općeni medicinski naziv za biljne baze, koje se ističu jasnim fiziološkim utjecajem.

Vrlo velik napredak u području proučavanja alkaloida postignut je onda, kad su organski kemičari opazili, da se mnogi alkaloidi mogu dovesti u vezu s heterocikličnim dušikovim spojevima. Tako je već god. 1880. postavio K ö n i g s ovu definiciju: »Pod alkaloidima razumijevamo one organske baze, što se nalaze u bilju, a derivati su piridina.« Tu definiciju treba danas znatno proširiti, jer se pod alkaloidima razumijevaju nesamo derivati piridina, nego još i drugi heterociklični dušikovi spojevi; povrh toga i derivati još nekih drugih aromatskih, pače i alifatskih spojeva.

Ipak velika većina alkaloida ima neka zajednička općenita svojstva. Alkaloidi rašireni su tek u nekim porodicama dikotiledonskoga bilja, i to obično ima ih u papaveraceama, solanaceama i ranunkulaceama. U izvjesnoj biljci, na pr. u maku, koji pripada u porodicu papaveracea, nema samo jedan j e d i n i alkaloid, nego v i š e međusobno srodnih alkaloida. Katkada ima

i do 20 alkaloida u jednoj biljci! U bilju nalaze se alkaloidi kao baze vezani obično za nama već poznate biljne kiseline, kao što su jabučna, jantarna, vinska itd., ili opet za posebne kiseline, koje su i otkrivene u vezi s alkaloidima, kao što je na pr. kina kiselina u kori kininovaca i mekonska kiselina u maku. Rjeđe, ali ipak, nađu se alkaloidi i sami u bilju!

Postupak, kako vadimo alkaloide iz neke biljke, dotično iz onih biljnih dijelova, u kojima ih najviše ima, a to su u ponajviše slučajeva biljni plodovi i sjemenke, a katkada i kora, u glavnome je jednak. On se osniva na tomu, da razrijeđene anorganske kiseline vežu za sebe alkaloide u obliku takvih soli, koje se u vodi tope. Zato usitnjeni biljni materijal stavljamo obično u širok lijevak, pa puštamo, da preko toga materijala polako kaplje koja razrijeđena anorganska kiselina, na pr. solna ili sumporna. U posudi ispod lijevka sabraće se iscrpina, koja će dakako u sebi imati i druge biljne sastojine, štono su s razrijeđenom kiselinom prešle u vodenu otopinu, kao što su na pr. soli, ugljikovi hidrati itd. Zato je potrebno iz vodene iscrpine odijeliti dotični alkaloid. To se postizava tako, da se anorganska kiselina odluči lužinom, a onda se postupa različito, prema tomu, da li je alkaloid hlapljiv ili nije. Tekućih alkaloida, dotično takvih, što lako hlape, ima relativno malo. To su poglavito koniin i nikotin. Iz lužnate otopine mogu se takvi alkaloidi predestilovati. Velika većina drugih alkaloida jesu kruta tjelesa i u vodi se teško tope. Zato će se iz lužnate iscrpine početi obarati. Čiste ih dalje zgodnom prekristalizacijom i zgodnim kombinacijama s takvim kiselinama, s kojima stvaraju soli, što dobro kristalizuju. To su osim već spomenute solne i sumporne osobito još i oksalna kiselina. Većina se alkaloida lako topi u alkoholu, pa donekle u kloroformu, benzolu i u etru.

Osim spomenutih svojstava ima i nekih općenitih reagenata, s kojima alkaloidi reaguju. To su poglavito tanin, pikrinska kiselina, pikrolonska kiselina, perklorna kiselina, kalijev živin jodid (K_2HgJ_4), kalijev bizmutov jodid, fosfor-molibdenova kiselina i fosfor-volframova kiselina. Treba imati u vidu, da s ovim reagensima ne reaguju jedino alkaloidi, nego i drugi biljni spojevi, naročito spojevi proteinske prirode. Mi ćemo u

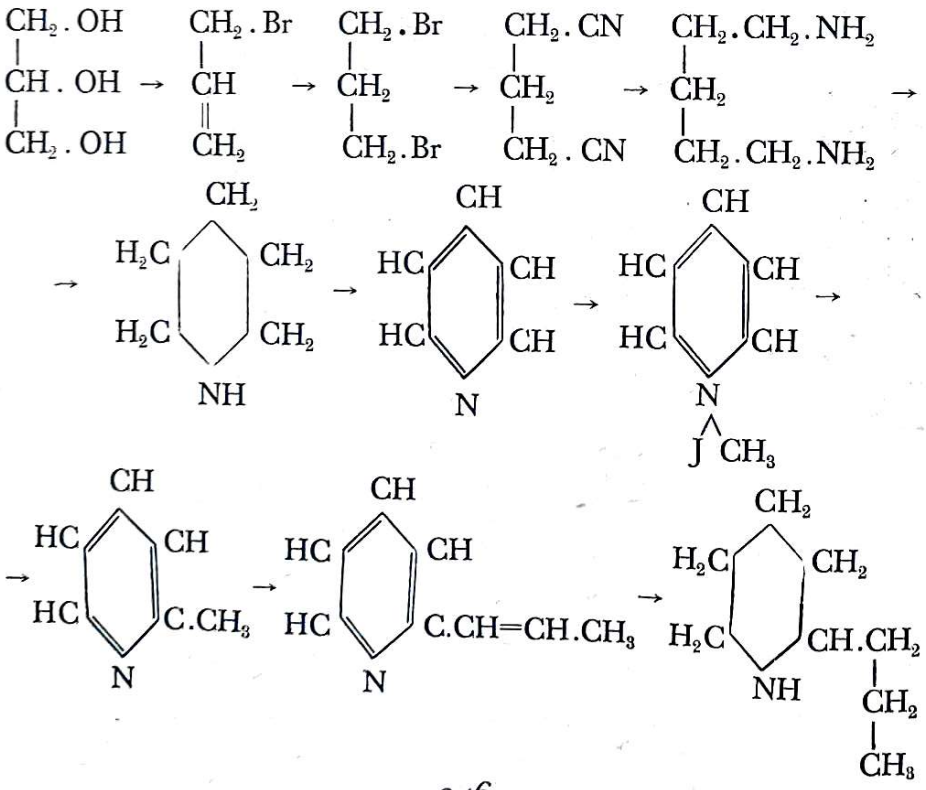
našoj analitskoj kemiji prikazati reakcije na najznatnije i najobičnije alkaloide kao i postupak, kako nazočnost tih alkaloida postepeno kvalitativno dokazujemo!

Razvrstavanje alkaloida obično je udešeno prema bilju u kojem se oni nalaze. Pa tako govorimo o alkaloidima kore kininovaca, o alkaloidima opija itd. No mi ćemo na ovome mjestu ukratko promotriti alkaloide, u prvom redu s kemijskoga stajališta, pa ćemo ih poradi toga i prisloniti uz nama poznate kemijske organske spojeve. O nekim alkaloidima bilo je već govora u vezi sa strukturom dotičnoga spoja, od kojega su ti alkaloidi derivati. Tako smo upoznali teobromin i kofein kao derivate purina. Zato ćemo sada promotriti redom alkaloide, koji su derivati ponajprije piridina i piperidina, zatim one, koji imaju u sebi kondenzovani piperidinski i pirolidinski prsten, dalje takve alkaloide, za koje drže, da su derivati indola, zatim osobito znatne alkaloide, za koje je dokazano, da imaju u sebi kinolinsku dotično izokinolinsku jezgru i napokon alkaloide, koji su u vezi s fenantrenskim prstenima.

2. NAJZNATNIJI ALKALOIDI I SKUPINE ALKALOIDA. Idući ovim redom mi ćemo najprije upoznati alkaloide, koji su u vezi s piridinom i s piperidinom. Među njima najznatniji su već spomenuti tekući alkaloidi koniin i nikotin, i osim toga jedan već spominjani alkaloid, koji se nalazi u biberu kao kruti alkaloid; zove se piperin.

Koniin ($C_8H_{17}N$) jeste alkaloid, koji se nalazi u biljci Conium maculatum. Čisti koniin je bezbojna, vanredno otrovna tekućina; vrije kod 167°. Njegov je sastav tačno objašnjen, i on nije ništa drugo nego α-propilni piperidin. Taj njegov sastav objašnjen je i sintezom, pa je to bila jedna od prvih alkaloidskih sinteza (Ladenburg god. 1886.). Ladenburgovu sintezu možemo na pr. početi od glicerina. Iz glicerina može se načiniti najprije alilbromid, iz alilbromida trimetilenbromid, od trimetilenbromida preko trimetilencijanida može se načiniti pentametilendiamin; iz pentametilendiamina — kako nam je već poznato — možemo načiniti piperidin. Od piperidina oksidacijom s koncentrovanom sumpornom kiselinom piridin, od piridina jodmetilni adicioni produkat. Taj se kod 300° mijenja

u α-pikolinjodhidrat, a iz njega dobivamo pikolin, koji zagrijavan s paraldehidom na visoku temperaturu prelazi u α-alilpiridin. Redukcijom (hidrovanjem!) ovoga nastaje inaktivni koniin! Inaktivan zato, jer su alkaloidi obično optički aktivna tjelesa, a kod ove sinteze nastala je mješavina desne i lijeve modifikacije. One se mogu odlučiti tako, da se vežu za vinsku kiselinu i to za desnu. Sol inaktivnoga koniina s desnom vinskom kiselinom u vodi se topi; iz te vodene otopine izlučuje se najprije sol desnoga koniina s desnom vinskom kiselinom. Rastvaranjem s lužinom oslobađa se iz te soli sam desni koniin. Njegova optička aktivnost je nešto veća, negoli je optička aktivnost prirodnoga desnog koniina. No zagrijavanjem sintetskoga desnog koniina s kalijevom lužinom prelazi on napokon u takav desni koniin, koji se slaže po svojim svojstvima potpuno s prirodnim desnim koniinom. Naprijed navedeni tijek Ladenburgove sinteze možemo ilustrovati strukturskim formulama nekih stepenica ovako:



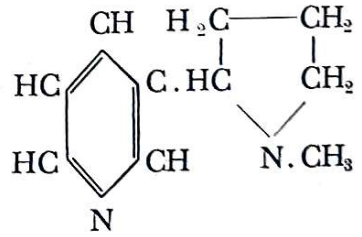
Kako iz ovoga razbiramo, sinteza jednoga alkaloida i to jednoga od najprostijih dosta je teška i komplikovana. Upravo zato još ni danas nijesu stupili namjesto prirodnih alkaloida sintetski produkti, ma da su istraživači kod mnogih od njih upoznali strukturu i sproveli sintezu. Biljna produkcija alkaloida mnogo je prostija i jevtinija!

Piperidinov derivat je i sam piperin iz bibera. To je kruti alkaloid i ledi se u monoklinskim lecima. Kuhamo li prirodni piperin s alkoholskom lužinom, to se raspada hidrolitski u piperidin i piperinsku kiselinu prema jednadžbi:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$$

Poradi toga se drži, da je piperin amidima sličan spoj između piperidina i piperinske kiseline. Njegova je konstitucija također objašnjena na osnovi sinteze piperinske kiseline, koju je i opet izveo Ladenburg.

Napokon pripada među derivate piridina i poznati alkaloid iz duhana nikotin. U duhanu nalazi se on vezan za jabučnu i četrunovu kiselinu. U čistu stanju on je tekućina, lijevo optički aktivna, a vrelište joj je kod 240°. Pripada među najžešće otrove! Njegovu sintezu sproveo je poznati švajcarski organski kemičar A. Pictet. Na osnovi te sinteze izlazi, da je nikotin takav derivat piridina, da ima u β-položaju pirolidinov derivat, kod kojega je vodik, vezan za dušikov atom, zamijenjen metilnom skupinom. Prema tome je struktura nikotina ovakva:



Sintetski nikotin također je inaktivan, no spomoću vinske kiseline uspijeva odijeliti desnu i lijevu modifikaciju i tako dobiti lijevi nikotin, koji je identičan s prirodnim. Nikotin se u

vodi topi, a vodena je otopina jasne bazične reakcije. Ta vodena otopina ima neugodan, omamljiv miris. Može se nepromijenjeno predestilovati vodenom parom i u vakuumu. Čisti nikotin, drukčije bezbojna uljena tekućina, posmeđuje u uzduhu i prelazi naskoro u smolastu masu. Sinteza nikotina vrši se preko čitavoga niza piridinovih i pirolovih derivata i dosta je komplikovana!

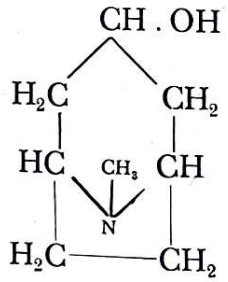
Kao drugu skupinu alkaloida istakli smo takve, u kojima se nalazi kondenzovan piperidinov i pirolidinov prsten. Među te alkaloide pripada na pr. atropin i kokain. Veza između alkaloida te skupine teče od kokaina na atropin ovako:

kokain → ekgonin → tropinon → tropin → atropin

Mi ćemo ovdje istaći, da je tropin raspadajni produkat atropina, koji kuhan s lužinom ili s kiselinom na 120° ovako se hidrolitski raspada:

$$C_{17}H_{23}O_3N + HOH = C_8H_{15}ON + C_9H_{10}O_3$$

Prvi od tih raspadajnih produkata je spomenuti tropin. Kako je on komponenta i mnogih drugih alkaloida, to je ta baza svestrano proučavana, pa je konstatovano na osnovi tog istraživanja, da tropin ima ovakvu strukturu:

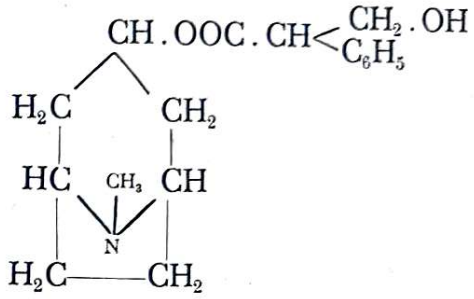


Pogledamo li dobro ovu strukturnu formulu tropina, možemo razbrati, da su se tu međusobno srasli piperidinski i pirolidinski prsten. Dušik i dva ugljikova atoma su im zajednički.

Druga komponenta atropina je nama poznata tropa kiselina, jedan derivat benzola, kojemu zbijeno možemo napisati strukturu ovako:

$$C_6H_5 . CH{<}\begin{matrix}CH_2 . OH\\COOH\end{matrix}$$

Prema tome je struktura atropina ovakva:



Atropina ima u solanaceama, i to poglavito u biljkama Atropa belladonna, zatim u Datura stramonium i u korijenu Scopolia japonica. To je kruti alkaloid, koji nije optički aktivan. Tali se kod 115°, jak je otrov i vrlo se mnogo upotrebljava u okulistici poradi svojega svojstva, da može raširiti zjenicu (midrijatsko utjecanje!). S njime je u vezi, njemu izomeran alkaloid hioscijamin, koji se nalazi u biljci Hyoscyamus niger.

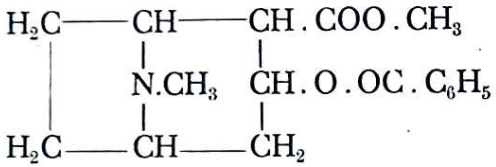
S tropa kiselinom su u vezi još neki drugi alkaloidi. Od njih spomenućemo jedan, koji se ističe kao midrijatsko sredstvo, ali i kao osobito podesno sredstvo za umirenje živaca (sedativno utjecanje!). To je skopolamin ($C_{17}H_{21}NO_4$). Kod njega nema štetnih sporednih reakcija, kao kod atropina, a midrijatsko mu je utjecanje jače negoli kod atropina. Njegov je sastav tek u novije vrijeme objasnio potpuno K. Hess (god. 1922.), koji je pokazao, da je to ester tropa kiseline s posebnom bazom, koja ima u sebi kisika i po svojoj strukturi podsjeća na tropin, t. j. ima u sebi kondenzovan piperidinski i pirolidinski prsten.

Napokon, u ovu skupinu ubrajamo i poznati i u moderno vrijeme mnogo upotrebljavani alkaloid iz lišća biljke Erythroxylon coca, koji se zove kokain ($C_{17}H_{21}NO_4$). Kokain je krut kristalizovan alkaloid, s talištem kod 96,5°. Služi za lokalnu anesteziju, a u novije vrijeme i za uživanje (kokainizam!). Prirodni kokain optički je lijevi i jakom hidrolizom spomoću mineralnih kiselina ili lužina raspada se ovako:

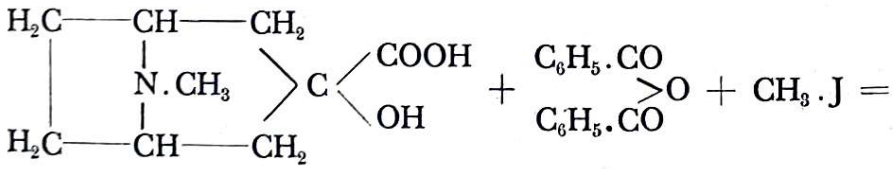
$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2\ HOH = C_9H_{15}NO_3 + C_6H_5COOH + CH_3 . OH$$

Prvi od tih raspadajnih produkata ($C_9H_{15}NO_3$) je ekgonin. To nije ništa drugo, nego alkaloid, koji je vrlo blizu nama poznatomu tropinu. Napišemo li tropin po Willstätteru nešto malo drugojačije, nego što smo ga naprijed napisali, to je ekgonin različan od tropina samo po tome, što iznad hidroksilne skupine ima namjesto jednoga vodikova atoma karboksilnu skupinu.

Prema tome kokain po svom kemijskom sastavu nije ništa drugo, nego benzoilekgoninmetilester. Strukturska formula može se napisati ovako:



Budući da se u lišću spomenute biljke nalaze takvi alkaloidi, koji se lako mogu pretvoriti u ekgonin, to se taj pojav izrabljuje u praktične svrhe — kako to radi tvornica Merck — da se ti alkaloidi najprije pretvore u ekgonin, a iz ekgonina se zagrijavanjem s anhidridom benzojeve kiseline i s metilnim jodidom može načiniti kokain. Još ćemo spomenuti, da se kokain iz lišća ne vadi onako, kako smo prikazali općenito za većinu alkaloida, nego ekstrahovanjem spomoću petrolnog etra visokoga vrelišta. Prijelaz ekgonina u kokain može se prikazati ovako:



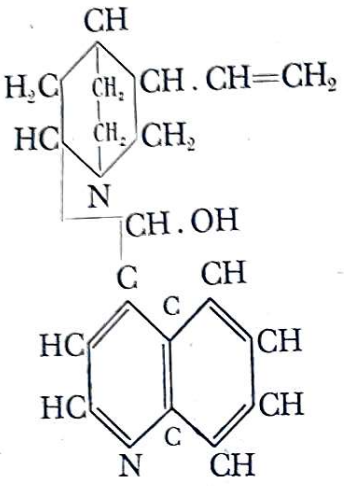
$$= C_6H_5 . COOH + HJ + C_8H_{13}N{<}^{COO . CH_3}_{O . OC . C_6H_5}$$

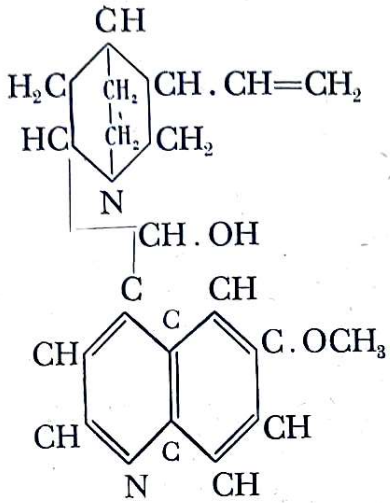
Kao osobito znatna skupina alkaloida jesu oni, koje možemo smatrati kinolinskim i izokinolinskim derivatima. Od kinolinskih derivata najznatniji su kinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) i cinhonin ($C_{19}H_{22}N_2O$). Oba ta alkaloida nalaze se u kori kininovaca, kojima su domovina Kordiljeri Južne Amerike, a kultivišu se sada skoro u svima zemljama tropskoga pojasa. Već sredinom sedamnaestoga stoljeća upotrebljavala se ta kora kao lijek protiv groznice. U toj kori ima osim trijeslovine i kina kiseline još neko 24 alkaloida!

Kinin i cinhonin otkrili su god. 1820. pariski apotekari Pelletier i Caventou, pa im je zato podignut u Parizu spomenik u blizini farmaceutskoga instituta. Kinin kristalizuje često s tri molekule vode, a iz alkohola i etra u obliku svilastih iglica. Bezvodni kinin ima talište kod 177°. Reaguje alkalijski i stvara primarne i sekundarne soli. Dakle je dvokisela baza. Ukusa je gorka. On je jedan od najvrednijih lijekova osobito kao lijek, koji snizuje temperaturu, i liječi u prvom redu različne vrste groznica, naročito i kod nas mnogo raširenu malariju. Osim toga kinin je protivuotrov kod mnogih infekcija, koje su nastale utjecajem mikroorganizama.

Cinhonin se ledi iz alkohola u bijelim prizmama, sublimuje s vodenim parama u iglicama, koje se tale kod 255°. Utjecanje mu je slično kininu, ali slabije.

Kinin i cinhonin su u vezi s nama poznatim heterocikličnim spojem kinolinom. No kako su dugotrajna i svestrana istraživanja njihove strukture pokazala, treba razlikovati u molekuli tih alkaloida kinolinsku polovinu i drugu jednu polovinu, koja ima u sebi piperidinsku jezgru. Tim istraživanjima pošlo je za rukom nesamo riješiti strukturu kinina i cinhonina, nego je uspjelo tu strukturu provjeriti i umjetnom sintezom. Kod takve sinteze stekao je osobitih zasluga poznati bečki organski kemičar Zdenko H. Skraup. Utječemo li naime na kinin ili cinhonin otopinom kromova trioksida u sumpornoj kiselini, to će se ovi alkaloidi oksidacijom raspasti u jednu ruku u derivate kinolina, a u drugu ruku u derivate piridina. Jedni i drugi derivati svestrano su proučavani, pa je napokon struktura cinhonina i kinina ispala ovako:





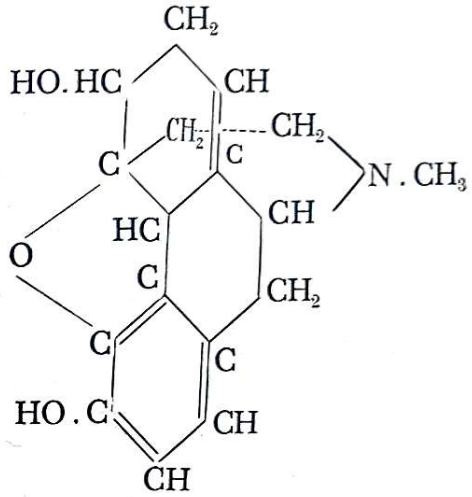
Prva struktura pripada cinhoninu, a druga kininu. Iz njih razbiramo, da je u jednom i drugom alkaloidu piperidinski preostatak jednak, a da se kinolinski preostatak kod kinina razlikuje od onoga u cinhoninu time, što kinin ima jedan vodikov atom u kinolinu zamijenjen još s oksimetilnom skupinom (. OCH_3). Još ćemo spomenuti, da se kininove soli sa solnom i sumpornom kiselinom (Chininum hydrochloricum i Chininum sulfuricum) lako tope u vodi, pa se zato u tom obliku obično prepisuju u medicinske svrhe.

Kao derivati i z o k i n o l i n a poznati su neki od alkaloida opija i to papaverin, laudanozin, laudanin i narkotin. Kako vidimo među njima se ne nalaze glavni alkaloidi opija, a to su morfin i kodein. Morfin i kodein prislanjaju se po svojoj strukturi na policikličan spoj fenantren.

P a p a v e r i n a ($C_{20}H_{21}NO_4$) ima, kako njegovo ime kaže, u maku (Papaver somniferum). Opij, koji nije ništa drugo, nego zgusnuti sok iz nezrelih glavica izvjesnih vrsta maka, sadrži u sebi tek nešto oko 1% toga alkaloida. Njegovu je konstituciju objasnio Guido G o l d s c h m i e d t.

Mnogo su znatniji oni alkaloidi, koji čine glavnu sastojinu opija, a to je u prvom redu m o r f i n ($C_{17}H_{19}NO_3$) i alkaloidi, koji se na njega nadovezuju, a to su k o d e i n ($C_{18}H_{21}NO_3$) i t e b a i n ($C_{19}H_{21}NO_3$). Da zaista morfin ima u sebi f e n a n-

t r e n s k i c i k l u s pokazala su svestrana istraživanja, kod kojih je naročito učestvovao nama već poznati kemičar, koji je sintetizovao antipirin, a to je K n o r r. Prema njemu bila bi struktura morfina ovakva:



Količina morfina u opiju jeste između 3—23%. Otkrio ga je god. 1805. — kako smo već u uvodima u naša razlaganja spomenuli — apotekar S e r t ü r n e r. Iz alkohola kristalizuje morfin kao malene prizme, koje se tale kod 230°, ali se već kod te temperature raspadaju. U vodi se slabo topi, gorka je ukusa, optički lijevi. Obično se upotrebljava u medicini kao sol sa solnom kiselinom, koja kristalizuje s tri molekule vode u obliku svilastih nježnih iglica (Morphinum muriaticum ili hydrochloricum = $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3\ H_2O$). Morfin i njegovi medicinski preparati odlikuju se suverenim utjecanjem kod stišavanja bolova i uvođenja u san. Morfin utječe intenzivno na centar za dihanje u mozgu, pa je već u malo većim obrocima smrtonosan otrov.

Kao osobiti otrovi odlikuju se alkaloidi, koji se nalaze poglavito u sjemenkama biljke Strychnos nux vomica, a to su s t r i h n i n ($C_{21}H_{22}N_2O_2$), b r u c i n ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) i k u r a r i n. Potonji samo je fiziološki svestrano istražen, jer se ističe time, da već u malenim dozama izaziva potpunu malaksalost mišića podvrženih volji.

Strihninu i brucinu uglavljene su samo empirijske formule, dok im konstitucija još nije potpuno određena. Budući da taljenjem s kalijevom lužinom strihnin daje između ostaloga kinolin i indol, to vlada običaj navedene alkaloide svrstavati bilo među kinolinske derivate, bilo — kako smo to već spomenuli u pregledu alkaloida — među derivate indola. Po svom utjecanju strihnin i brucin izazivaju za razliku od kuranina, mišićni grč, koji nazivamo tetanus. Tu pojavu upotrebljavamo i praktično kao fiziološku reakciju za dokazivanje nazočnosti strihnina!

Sam strihnin ledi se u rompskim stupićima, a tali se kod 265°. U vodi se skoro nikako ne topi, ukusa je vanredno gorka. Strihnin je jedan od najžešćih poznatih otrova, pa se njim služe za trovanje pasa, lisica, vukova itd. Obično u tu svrhu služi vezan za dušičnu kiselinu (Strychninum nitricum). U vanredno malenim obrocima upotrebljava se strihnin kao lijek.

Tako smo upoznali iz velikog broja medicinski osobito znatnih spojeva, što ih zovemo alkaloidi, najglavnije reprezentante. Njihove reakcije, kako ih dokazujemo i razlikujemo, naći ćemo opisane u našoj analitskoj kemiji.

BIOKEMIJA

UVOD

1. KOJE JE PODRUČJE ISTRAŽIVANJA BIOKEMIJE I ZNAČENJE TE NAUKE? Organska je kemija, u modernom svom stadiju, samo genetski i historijski povezana s organizmima. Kemija živih bića, organizama, je zasebna naučna grana, koja se u današnje dane obrađuje u vrlo velikim dimenzijama. O tom se možemo uvjeriti, razvrstamo li na pr. naučne publikacije iz kemije u god. 1925. prema njihovu broju, koji iznosi za tu godinu u cijelom svijetu 8.997, ovako:

Opća i fizička kemija	2.816	radova
Anorganska i mineraloška kemija	865	„
Organska kemija	1.671	„
Biokemija	3.645	„

To će reći, da od čitave međunarodne naučne djelatnosti u području kemije otpada na biokemiju okruglo 40% naučnih publikacija. Iz toga izlazi, da su biokemijska istraživanja u centru kemijskoga rada, što više, uočimo li cjelokupni razvitak prirodnih nauka u najnovije vrijeme, to možemo reći, da je interes istraživača prirode naročito koncentrovan u području kemije i fizike živih bića. To je i jasno! Nijedna prirodna nauka nema u sebi više čara, negoli nauka o životu organizama, fiziologija. Današnja fiziologija ne može još obuhvatiti i objasniti cjelokupni problem života i životnih funkcija organizama. Ona je proučila i objasnila tek jedan dio života, i to u prvom redu one funkcije biljnih i životinjskih stanica, koje se danas mogu istraživati egzaktnim metodama kemije i fizike. Drugim riječima, fiziologija je danas uglavnom biokemija i biofizika.

Životna tajna sakrivena je već u najmanjoj životnoj jedinici, t. j. u celuli ili stanici (ćeliji). No ipak mi govorimo o bio-

kemiji bilja i životinja, a i o biokemiji čovjeka. Nema sumnje, biokemija je za čovjeka najdalekosežnija. Prema široku planu njezina istraživanja možemo ovako ukratko zaokružiti njeno značenje.

Varka, da je naša malena Zemlja, i prema tome čovjek, centar, najglavniji dio vascijeloga svijeta, beskonačnoga univerzuma, vuče se kroz čitavu povijest misaonoga čovječanstva. Ona je sadržana jednako u rečenici grčkih sofista: ἄνθρωπος μέτρον πάντων, čovjek je mjerilo svega, u dogmama i u skolastičkoj nauci katoličke crkve, kao i u filozofiji jednoga K a n t a ili u poviku Maksima G o r k o g a: »Sve je u čovjeku, sve za čovjeka«!

Odakle ta varka, i da li je to zbilja varka?

Dva se shvaćanja čovjeka još uvijek i u današnje dane među sobom bore o prevlast, a boriće se možda doklegod bude čovjeka. Evo ih u najkraćim crtama! Prema prvome shvaćanju nalazi se nešto u čovjeku — od najstarijih vremena pa do danas krstilo se to različnim imenima — po čemu se čovjek izdiže iznad ostale prirode, iznad živih i neživih bića i stvari, što ga okružuju, pače i iznad svoga vlastitog tijela. Upravo u toj tajnoj i velikoj moći jeste prava bitnost čovjekova. Po njoj ga zapada i posebno mjesto u prirodi. Tako su se izgradile čitave nauke i čitavi religijski sistemi, koji promatraju sve manifestacije nauke i kulture čovječje s toga idealnog stajališta. Rad je njihov dugotrajan, dalekosežan i znamenit. No nipošto nije tako silan, da ne bi u čovjeka probudio pitanje, kako i zašto je to shvaćanje čovjeka nastalo? Tragajući za pravim odgovorom na to pitanje dolazimo do zaključka, da je spomenuto shvaćanje čovjeka nastalo pod jakim dojmom, da je između duše i tijela, između čovjeka i životinje, između životinje i biljke, i napokon između biljke i rude velik i dubok jaz. Jaz, koji odjeljuje svako to carstvo sa svima pojavama, što ih u njima nalazimo, u zasebne i principijalno različne skupove. Osobito pak dubok i nepremostiv jaz jeste između duše i tijela! I upravo zbog nepremostivosti toga jaza, čovjek dobiva zasebno mjesto u prirodi, po kojem se izdiže nad sve, što ga okružuje.

Nema sumnje, da je onaj jaki dojam, zbog kojega je čovječanstvo opazilo spomenute jazove, silan i primaran. Ko bi znao, gdje mu je pravo korijenje? Možda u građi onih naših sposobnosti, kojima uopće čovjek sebe i prirodu promatra? Možda u ograničenosti, relativnosti i površnosti našega znanja i naše spoznaje uopće? Zar je osnovan na varci? Ko bi znao!?

Ne pripada nam u zadatak, da se sada u ova pitanja upuštamo. Za nas je od vrijednosti, da pored navedenoga i dugovječnog shvaćanja čovjeka opstoji još i jedno drugo shvaćanje. Spočetka prikriveno i progonjeno postaje ono u današnje dane sve većma općeno dobro kulturnoga čovječanstva, pa je vrijedno, da i njega prikažemo u glavnim crtama.

Prema tome shvaćanju čovjek je dijete i produkat samo prirode. To će reći: čitav njegov život, počevši od najnižih do najviših i najuzvišenijih manifestacija usko je povezan s veličanstvenom okolinom, što ga okružuje; nijedan dah, nijedna misao čovjekova nije u mogućnosti da se rodi bez te okoline. Jer eto: poput svih ostalih bića u prirodi počinje i čovjek svoj individualan život malenom klicom, prostom gvalicom protoplazme, što je zovemo stanica, a čitavo harmonijsko odraslo njegovo tijelo skupina je stanica i produkata, što ih prvotna stanica polako i postepeno stvara iz hrane, t. j. iz prirodnoga materijala, što se nalazi oko nje. Upravo zato, što je raznolikost ili diferencijacija stanica i njihovih produkata u čovječjem tijelu dosegla najviši stupanj među živim bićima na Zemlji, zauzima i čovjek najodličnije mjesto među njima; on je kruna života na Zemlji, ali nipošto nije spolja ili iznad toga života. U silnoj pak zgradi stanica i tkiva čovječjega tijela vrše se svi procesi njegova života, što ih obično nazivamo, sad tjelesnima, a sad opet duševnima; no jedni su i drugi tijesno isprepleteni poput karika jednoga lanca. Čovjek je kao i priroda samo jedno jedinstveno biće!

Ovakvim određenjem mjesta čovjekova u prirodi nije nipošto riješen problem čovjeka! Njime je izrečeno tek jedno novo i jako shvaćanje čovjeka, koje je, ukratko kazano, u tom, da je i čovjek i njegova kultura jedino prirodni problem. Zadatak je prirodnih nauka, da u taj problem unesu svijetla. One to i čine. Rezultati i otkrića pojedinih grana prirodnih nauka nehotice

prinose svoj obol k rješavanju najzamršenijega i najvećeg problema: života čovječjega. Ti su rezultati osnova, na kojoj treba da grade sve druge nauke o čovjeku. U nizu mnogobrojnih grana prirodnih nauka zauzima u tom pogledu jedno od najznatnijih mjesta nauka, što je zovemo biokemija, t. j. kemija živih bića. Biokemija čovjeka!

Čime se bavi ta nauka?

Da mognemo shvatiti domašaj biokemije čovjeka istaknućemo glavna područja istraživanja, što toj nauci, upravo prema široku njenom planu, pripadaju:

Budući da se čovječji organizam, njegova kemijska građa, fizičke i kemijske promjene, štono se u njemu zbivaju, ne mogu promatrati odijeljeno od cjeline života i prirode, koja ga okružuje, to biokemija čovjeka vodi računa ponajprije o spoljašnjim fizičkim i kemijskim uvjetima života uopće. Zgodno reče švedski književnik S t r i n d b e r g, da je čovjekova pluća placenta, što veže čovjeka sa svemirom. No nije jedini u z d u h u okolini čovječjoj, s kojim je neprestano u kontaktu svaka živa stanica našega tijela i bez kojega njen rad zapinje. Živa sila ili energija za rad stanice dolazi u nju s udaljenoga žarkog svemirskog tijela, sa S u n c a. Ne dolazi direktno! Energija sunčanoga svijetla veže se najprije u zelenu bilju, kao kemijska energija, za takav organski materijal, koji kao hrana ulazi u naše tijelo i donosi do naših stanica transformovanu sunčanu energiju, koja ondje prelazi u druge, za nas i za životne procese u nama, znatne oblike energije, a to su toplina, mehanička radnja, i jamačno još i drugi, do danas još sigurno neuglavljeni, oblici energije. U tom jeste osnovna vrijednost Sunca za naš život. Dalje ne smije biokemičar nikada izgubiti s vida ona tjelesa u prirodi, koja u prvom redu dopuštaju da se čovječje tijelo zajedno s najraznoličnijim tkivima i stanicama nalazi u najpodesnijem stanju za zamršene kemijske procese u njima, a to su v o d a i r u d n e s o l i iz tla zemaljskoga. Time smo ukratko istakli najznačajnije uvjete u čovječjoj okolini, u prirodi oko njega, od kojih zavisi život čovječji i bez kojega se on ne može ni pomisliti. To su: Sunce, uzduh, voda i soli u tlu zemaljskom, zatim ostala živa bića, u prvom redu zeleno bilje.

Čovječje tijelo građeno je od izvjesne vrste kemijskoga materijala. Biokemija treba da taj materijal svestrano proučava. Uglavnom se taj materijal može podijeliti u anorganski i u organski. U anorganski pripadaju voda i različne soli, pa neki plinovi, na pr. ugljični dvokis i kisik, dok se organski materijal sastoji iz velikoga broja komplikovanih ugljikovih spojeva, koji se mogu podijeliti u ove najznatnije skupine: a) ugljikovi hidrati ili sladori, b) masti i lipoidi, c) proteini ili bjelančevine. Da se otprilike razbere odnos anorganskih i organskih spojeva s obzirom na njihovu količinu navešćemo ove okrugle brojeve, koji nam predočuju postotni sastav čoječjega tijela:

Voda	65%
Soli	10%
Masti i lipoidi	3%
Ugljikovi hidrati	1%
Proteini	21%

Dakako da su ovdje navedene samo glavne skupine kemijske građe čovječjega tijela. Ima još čitav niz kemijskih, što poznatih, a što još nepoznatih i neproučenih tjelesa, što se javljaju u našem tijelu, bilo normalno, bilo samo prolazno, bilo opet samo u patološkim slučajevima. Doda li se tome, da je kemizam najznatnijega materijala našega tijela, što ga zovemo proteini ili bjelančevine, još dosta slabo poznat, to je jasno, da biokemiju čovjeka čeka još veliki posao, dok joj naposljetku pođe za rukom potpuno objasniti k e m i j s k i s a s t a v našega tijela. Kraj svega golemog napretka u tom području u posljednjim decenijima, može se još uvijek reći, da smo tek na pragu našega znanja o kemijskoj građi čovječjega tijela. To treba stalno imati na umu!

Materijal, što izgrađuje čovječje tijelo, u njemu je tako ispremiješan, da jedna mikroskopski malena stanica našega tijela ima uglavnom iste anorganske i organske sastojine kao i cijeli organizam. Taj pak komplikovani kemijski kaos nikad ne miruje! U njemu se vrše neprestane promjene, bilo da se izmjenjuje fino i gotovo neopaženo fizička struktura toga mate-

rijala, prijelazom iz otopljenoga, napola otopljenog i krutoga stanja i obrnuto, bilo opet da se zbivaju kemijski procesi, sad u smjeru sinteze ili izgrađivanja novih tjelesa, sad opet u smjeru analize ili razgrađivanja i raspadanja komplikovano sastavljenoga materijala. Ko će razmrsiti taj gordijski čvor i objasniti niz istovremenih procesa i promjena, što se zbivaju u svakoj stanici našega tijela tako dugo, dok je aktivno, dok živi? No biokemija ne stoji skrštenih ruku pred zamršenim kemijskim zagonetkama života. Tu je ponajprije nauka o izmjeni tvari, koja prati sudbinu pojedinih tjelesa, što kao hrana ulaze u naše tijelo, u njemu se asimilišu i opet disimilišu. Istina je, da smo još vrlo daleko od toga da bismo mogli tačno prikazati kontinuisani niz kemijskih procesa, što su se izvršili s nekom kemijskom supstancom u našem tijelu, no izvan svake je sumnje da su učinjeni prvi i u svakom pogledu solidni koraci. Razmršen je čitav niz procesa, što se zbivaju u našem tijelu i za koje se nekad mislilo, da se vrše pod utjecajem posebnih i mističnih vitalnih sila. Predaleko bi nas odvelo da u potvrdu toga navodimo neke primjere. Htjeli smo istaći samo, da proučavanje njihovo čini posljednje i najznatnije poglavlje biokemije čovjeka.

Pa zar će ta i takva biokemija riješiti problem čovjeka? Zar će ona objasniti pojave života u našem tijelu? Što više, zar će ona premostiti dubok jaz, što je pukao između duše i tijela?

Ma da je znameniti fiziolog B u n g e rekao, da su fizički i kemijski procesi u našem tijelu jednako toliko pojave života kao i na primjer treptanje lišća na drvetu, to ipak ne može niko poreći neminovnu vrijednost zahtjeva, da nam najprije trebaju da budu tačno poznati i proučeni ti procesi, hoćemo li dublje zaviriti u ostale životne procese našega tijela i duše. Drugoga egzaktnog puta, koji bi imao u sebi više sigurnosti i koji bi obećavao veće uspjehe od puta, kojim je udarila biokemija, prirodne nauke ne poznaju. Nije istina, da je to neki prosti put, koji se obično krsti »mehaničko« rješenje problema života. Napredak kemije i fizike neprestano daje biokemiji novije i profinjenije teorijsko i praktično oružje za njen zamršen i težak rad, pa svaka nova ideja i svako novo otkriće tih nauka oplođuje i biokemiju. Vjerujući u napredak tih nauka možemo reći,

da su do danas doduše proučeni i objašnjeni u našem tijelu samo kemijski i fizički procesi, ali ujedno možemo izjaviti i nadu, da će se svi ostali životni procesi danas sutra razmrsiti i razjasniti kao fizički i kemijski. Zato nam je u prvom redu garancijom grandiozni napredak fizike i kemije. U toj nas nadi potkrepljuje i činjenica, da je tajna života sadržana već u najmanjoj životnoj jedinici, u malenoj stanici ili celuli. Ta nada izvire iz onoga shvaćanja, prema kojem čovjek nije centar upravo beskonačnoga univerzuma, nego malen njegov dijelak, o kojemu lijepo kaže jedan polinezijski stih: Datulja će rasti, koralji će se širiti, ali čovjek će izumrijeti — e hari te fau, e toro te faaro, e nau te taata. No iza sadašnjega čovjeka doći će novi čovjek — makar i »nadčovjek« — koji će po svojim umnim sposobnostima nadvisiti današnjega onako, kako mi nadvisujemo najprostije prvotne organizme u moru, prakolijevci našoj. Zato je nauka bezgranična kao i svijet i život, što ga proučava!

2. CIRKULACIJA ELEMENATA U ŽIVOJ PRIRODI. Novo osnovana nauka, koju su nazvali geokemija i koja je sebi stavila u zadatak, da prati putovanje pojedinih elemenata u prirodi, ili, kako još kažu, seljenje ili migraciju njihovih atoma, nalazi se tek na početku svojih nastojanja. Biokemija, dotično fiziologija, navraća već od svojih prvih početaka naročitu pažnju tome, da uoči, u jednu ruku, koji se sve elementi nalaze u živim bićima, a u drugu ruku, da uoči kako cirkulišu ti elementi u živoj prirodi. No i ona je još vrlo daleko od toga, da bi znala sve stepenice, štono ih je na pr. prošao elemenat dušik, dotično njegov atom (N) nakon toga, što je kao salitra (KNO_3) ušao najprije u biljku, iz biljke, idući stepenicama najraznoličnijih organskih sinteza, prešao u životinju u obliku najkomplikovanijih dušikovih spojeva, što ih nazivamo proteini, zatim, što se s njime događalo u životinjskom, dotično u čovječjem organizmu, dok ga naposljetku nije ostavio u obliku prostoga, i opet anorganskog spoja, recimo amonijaka (NH_3). Put je to vrlo zakučast, i to zato, što je bitna oznaka živoga organizma, da u njemu kemijski procesi n e p r e s t a n o teku, pojedini se spojevi iz časa u čas mijenjaju, dok se ne skupe u posljednjem jednom obliku, bilo kao građevni, bilo kao rezervni materijal

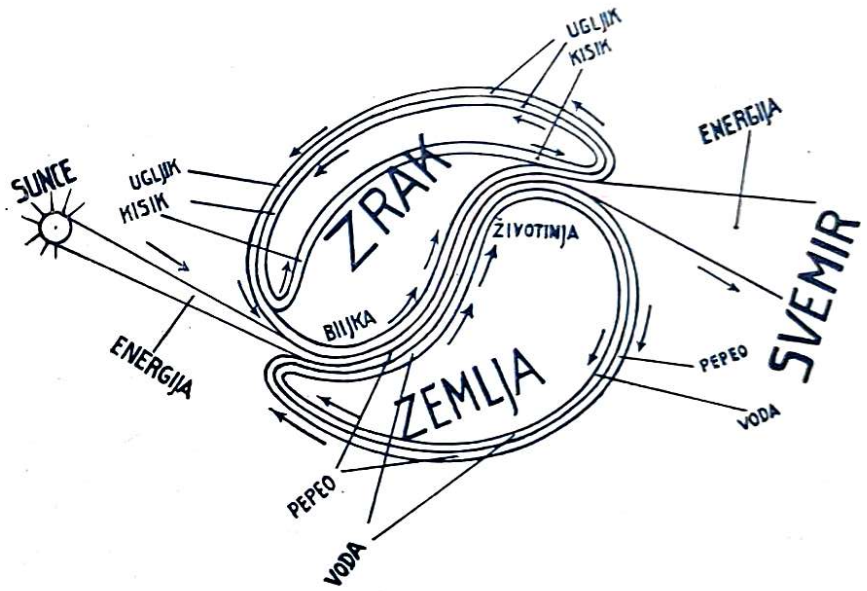
u organizmu, uvijek spreman da stupi u akciju, dok se ne razaspe napokon u raspadajne anorganske produkte, naime u vodu, ugljični dioksid i amonijak. Zato je biokemija stavila sebi u zadatak, da što dublje prodire nesamo u kemizam početnoga kemijskog materijala, koji ulazi u organizme i u kemizam posljednjih produkata, nego i da po mogućnosti uhvati i one nagle prelazne stepenice, preko kojih se taj materijal neprestano kemijski mijenja, a njihovo postajanje i nestajanje bitna je oznaka biokemijskoga procesa.

Naša razlaganja u ovoj knjizi neće ići do svih tih tančina. Mi smo sebi stavili u zadatak, da izložimo osnovne kemijske sastojine živih bića i da što potpunije prikažemo njihovu kemijsku karakteristiku.

Ovdje na početku, mi ćemo istaći interesantnu činjenicu, da organizmi na našoj Zemlji u biljnom i životinjskom carstvu, kraj sve svoje šarolikosti i diferencijacije, i kraj skoro neizmjernoga broja individuuma, počevši od najnižih, koji su građeni samo od jedne stanice, do najviših, t. j. do čovjeka, imaju u sebi kemijski materijal, koji je uglavnom izgrađen samo od 12 elemenata. Ti su elementi: ugljik (C), vodik (H), kisik (O), dušik (N), sumpor (S), fosfor (P), klor (Cl), zatim kovine kalij (K), natrij (Na), kalcij (Ca), magnezij (Mg) i željezo (Fe). Osim ovih 12 elemenata, za koje se donedavno isticalo, da su jedino oni prijeko potrebni, kao sastavni dijelovi kemijske građe organizama, nalaze se u biljnim i životinjskim organizmima još i elementi kao što su nekovine silicij (Si), ostali halogeni elementi, t. j. fluor (F), brom (Br), jod (J) i kovine aluminij (Al), mangan (Mn), bakar (Cu), što više, kako su najnovija istraživanja pokazala, i sam arsen (As). Fiziolozi navraćaju pažnju i tim elementima, koji se ne javljaju u svim organizmima i koji se pojavljuju ponajčešće u malenim količinama, i to zato, što kod biokemijskih procesa često puta i minimalne količine nekih tvari imaju znatnu i presudnu ulogu kod manifestacije izvjesnih životnih funkcija.

Pokušaćemo iznijeti kratak pogled u cirkulaciju najznatnijih navedenih organogenih elemenata u živoj prirodi.

a) CIRKULACIJA UGLJIKA, VODIKA I KISIKA. Cirkulaciju tih elemenata, nesamo u živoj prirodi, već u prvom redu u vezi sa živom prirodom, zgodno nam ilustruje naša slika. Ona nam ujedno pokazuje, da cirkulaciju navedenih elemenata u biljnom i životinjskom carstvu — a to valja imati uvijek u pameti — prati i ona energija, koja kao živa sila uvjetuje životne procese. Ona ulazi u organizme kao energija sunčanoga svijetla,



Slika 26. Cirkulacija ugljika, vodika i kisika.

od koje se tek neznatan dio zadrži na Zemlji; nakon toga opet se rasiplje u Svemir. Zato vidimo, da cirkulacija sunčane energije na našoj Zemlji ne čini zatvoren krug! Naprotiv cirkulacija ugljika, kisika i vodika — a potonji uglavnom cirkuliše kao voda — jesu zaokružene linije.

Cirkulacija ugljika u živoj prirodi počinje s anorganskim plinskim spojem u uzduhu, a to je ugljični dvokis (CO_2). U današnjoj atmosferi ima ga tek 0,05%. Od njega pak zavisi neminovno razvitak, u prvom redu biljnih organizama, a po njima i svih živih bića na Zemlji. Bilje u svom rastenju

i debljanju uglavnom troši ugljični dvokis, a oslobada kisik. Kod toga bilje iz ugljičnoga dvokisa stvara materijal za svoje, ali i za životinjsko tijelo: spojevi, što služe za hranu čovjeku i životinjama, dolaze direktno ili indirektno iz bilja. Čovjek i životinje ne mogu, od prostih anorganskih rudnih sastojina iz Zemlje, iz plinova naše atmosfere, da stvaraju komplikovan materijal, od kojega im je izgrađeno tijelo. Tu sposobnost ima samo zeleno bilje. Svaka biljka je samostalna egzistencija na našem planetu, a svi ostali organizmi žive na račun bilja; svi su tako rekavši pariziti bilja.

Ako je tako, onda su i prvi organizmi na našoj Zemlji bili biljnoga karaktera. Ujedno su ti organizmi imali na raspolaganje uz ostale faktore i onaj izlazni materijal, iz kojega mogu dalje sintetizovati organske ugljikove spojeve. Taj je pak izlazni materijal upravo naš ugljični dvokis. Dakle na početku života, bio je i on prisutan na našoj Zemlji, bio je kao plin u njezinoj atmosferi, dok kisika još i nije trebalo; ima bilja, koje može — kako smo već spomenuli — živjeti i bez njega. Upravo zbog toga dobio je ugljični dvokis, kao sastavni dio atmosfere, prvenstvo s obzirom na život.

Odakle taj ugljični dvokis?

Prvi i najznatniji izvor toga plina jesu vulkani. On izlazi i izlazio je iz Zemlje s vulkanskim ekshalacijama, a inače kroz pukotine, spilje (»pasja spilja« kod Napulja!) i izvore. Dalje, taj plin nastaje disanjem organizama, gorenjem drva, uglja i drugih gorivih tvari, a one su većinom spojevi, u kojima ima ugljika. Iz 3 grama uglja (i 8 grama kisika) nastaje 11 grama ugljičnoga dvokisa. Kolika je to masa plina, ako imamo na umu, da se svaki dan spaljuje oko 700 milijuna tona uglja. Potrošnja pak uglja povećava se od godine do godine! Prema tome trebalo bi da bude i ugljičnog dvokisa sve više u uzduhu. No čini se upravo naprotiv, da količina CO_2 u atmosferi postaje tijekom razvitka života na našoj Zemlji sve manja.

Koliko ugljičnoga dvokisa dolazi ekshalacijom vulkana u atmosferu, ne zna se sigurno i ne može se kontrolisati. Ali iz toga, što nam biljni preostaci govore, da je nekada na Zemlji bila daleko bujnija vegetacija, može se zaključiti, da je i vulka-

nima produkovana količina ugljičnoga dvokisa bila u predašnjim geološkim periodima znatnija od sadašnje. Danas je naprotiv spaljivanje uglja mnogo znatnije tako, da dolazi u obzir kao producenat ugljičnoga dvokisa, što više, istakla se bojazan, da bi nagli porast spaljivanja uglja — u svakih dvadeset godina on se otprilike udvostručuje — mogao imati za posljedicu potrošak kisika iz uzduha u tolikoj mjeri, da bi to oštetilo život.

No ima — kako ističe Bunge — drugi jedan regulator ugljične kiseline u atmosferi, koji prema njegovu mišljenju polako, ali sigurno vodi do propasti života na našoj Zemlji. To je borba između ugljične i kremične kiseline na našoj Zemlji.

Evo što je u stvari. Većinu gorenjem produkovanoga CO_2 (oko $^5/_6$) upija u sebe voda na našoj Zemlji. Ta vodena otopina zove se ugljična kiselina (H_2CO_3). Soli ugljične kiseline jesu karbonati, i ima ih dosta na našoj Zemlji; karbonati su na pr. vapnenci i dolomiti, koji čine čitava gorja, na pr. Alpe (vapnene), Himalaja itd. Vapnenci i dolomiti jesu t. zv. taložno kamenje; nastali su taloženjem iz vode za razliku od druge znatne skupine kamenja, koje izgrađuje prvotnu koru zemaljsku, a to su silikati. Silikati su soli kremične kiseline.

Pa u čemu se sad sastoji sudbonosna borba između kremične i ugljične kiseline.

U silikatima i karbonatima nalaze se kovine, kao kalcij, magnezij, željezo itd. vezane za kremičnu, dotično za ugljičnu kiselinu. Zato se one bore o te kovine. Jedna hoće da ih predtme drugoj. U unutrašnjosti naše Zemlje, kod visoke temperature jača je kremična kiselina, ona veže za sebe spomenute kovine, stvaraju se silikati, a ugljična kiselina izlazi u obliku CO_2 napolje. No zato je na površini Zemlje, kod obične temperature, jača ugljična kiselina. Tu sad ona oduzima silikatskom kamenju kovine kalcij, magnezij itd., i stvara karbonate, vapnence i dolomite. No kod toga se ugljična kiselina nastala otapanjem CO_2 iz uzduha u vodi troši, i to troši toliko, da računaju, da ono CO_2, što ga daju vulkani, zaostaje za tim potroškom. To je pak kobno za život na Zemlji! Čim bude manje CO_2 u uzduhu, biće slabija i vegetacija na Zemlji, biće snižena suma života na njoj. Svaki dakle val morski, koji udara o kameni

silikatski greben, svaka kap kiše, što pada na Zemlju, nosi u sebi CO_2 i upravo zato polako, ali sigurno rastvara i najtvrđi silikatski kamen. Ali svaki taj val polako, ali sigurno prenosi CO_2 iz uzduha u kamene vapnene i dolomitne grebene, u kojima je taj plin pokopan i mrtav za razvitak života na Zemlji, i nema nade, da će ikada više stupiti u akciju.

Iz ugljičnoga dvokisa, koji stupa u život procesom, nazvanim asimilacija ugljičnoga dvokisa i vode, koji se na sunčanu svijetlu zbiva u zelenom bilju, gradi biljni organizam postepeno sve svoje ugljikove organske spojeve, t. j. ugljikove hidrate, masti i ulja, zatim najznatnije organske spojeve bjelančevine ili proteine i dakako sve ostale ugljikove spojeve, koji su s navedenim glavnim skupinama organskoga kemijskoga materijala u vezi. Taj organski kemijski materijal primaju od bilja životinje i čovjek kao hranu i iz njega prekrajanjem i modifikacijama izgrađuju svoje tijelo i crpu za funkcije svoga tijela u tom materijalu pohranjenu energiju. Procesima disimilacije, t. j. polakim oksidovanjem ili sagorijevanjem u životinjskom ili čovječjem organizmu raspada se taj komplikovano sastavljeni organski materijal u prostije spojeve, bilo organske, bilo anorganske, koji ostavljaju životinjski i čovječji organizam da prijeđu, što se tiče ugljika i vodika, ponovo u anorgansku prirodu, kao prosti anorganski spojevi, ugljični dioksid (CO_2) i voda (H_2O).

Zato se cirkulacija vodika u živoj prirodi nadovezuje odmah na cirkulaciju ugljika. Kod toga ćemo istaći, da se vrše katkada pače i u našem organizmu procesi za oslobađanje elementarnoga vodika. To je vrenje sladora, kojim vrenjem postaje maslačna kiselina. Zato možemo kao kuriozum istaći, da se elementaran vodik nalazi u kemijskoj građi našega tijela.

Drukčije ulazi vodik u živa bića samo u spojevima i to najviše kao voda (H_2O). Samo neznatan dio vodika upija bilje iz tla u obliku amonijaka (NH_3), spoja od dušika i vodika. Kod procesa asimilacije ugljičnoga dvokisa dolazi vodik iz vode namjesto kisika u CO_2 i to na mjesto jednog kisika, a taj se onda združuje s preostalim kisikom iz vode i odlazi u uzduh.

Nastaje tako najprostiji spoj od tri osnovna organogena elementa: ugljika, kisika i vodika. Od njega daljnim procesima u biljci postaju sva tjelesa, koja su izgrađena od tih elemenata; to su ugljikovi hidrati i masti. Početni taj proces mogao bi se dakle približno prikazati ovom prostom kemijskom jednadžbom:

$$CO_2 + H_2O = H.C\lessgtr^{O}_{H} + O_2$$

Energija, koja taj proces izaziva jeste sunčano svijetlo.

Vodik, što ulazi u bilje kao amonijak, učestvuje također zajedno sa znatnim svojim drugom u amonijaku, s dušikom, kod izgradnje organskih spojeva, koji po svojoj ulozi u biljnom tijelu, a preko bilja i u životinjskom, zauzimaju prvo mjesto; zato se i zovu proteini. Iz procesa života istupa vodik opet najviše kao voda i kao amonijak.

Kisik ulazi u životne procese kao elementaran plin iz naše atmosfere, ali ga i njegovi spojevi (CO_2 i H_2O), a i neke soli, donose sa sobom u organizme. Dok biljni organizmi troše razmjerno malo elementarnoga kisika, što više, oni dolaze u ekonomiji života u obzir kao najznatniji producenti elementarnoga kisika, to je naprotiv život životinjski i čovjekov u neprestanu trošenju kisika, u neprestanu izgaranju ili oksidaciji. Budući da kisik iz atmosfere troše još i drugi procesi na našoj Zemlji, kao na pr. gorenje uglja, zatim oksidacija nekih sumpornih i željeznih ruda zastupanih u velikim količinama, to su fiziolozi, s obzirom na količinu slobodnog kisika u uzduhu, izjavili bojazan, da je potrošak i toga plina veći, negoli je njegova produkcija. Zato prijeti opasnost, da će kisika, kao i CO_2 s vremenom biti sve manje u atmosferi, a to je svakako porazno za razvitak života na našoj Zemlji.

Kisik prelazi u životinjskim organizmima procesom sagorijevanja u CO_2 i kao takav ih ponajvećma ostavlja, da se pojavi ponovo u bilju u tom obliku u procesu života. Bilje ga jednim dijelom izlučuje iz sebe, dok iz drugoga izgrađuje znatna tjelesa, kao sladore, masti, proteine itd. Potonji dio kisika oslobađa se iz živih bića raspadanjem organske građe u obliku posljednjih

raspadajnih njenih produkata, a to su ugljična kiselina (CO_2), voda (H_2O), mokraćevina [$CO(NH_2)_2$], mokraćna kiselina itd. To je ukratko i cirkulacija kisika.

b) CIRKULACIJA DUŠIKA. Tu ćemo cirkulaciju u prirodi prikazati nešto potanje, i to, u jednu ruku zato, što je ona od osobita značenja za produkciju žive materije na našoj Zemlji, a u drugu zato, što je u tu cirkulaciju zahvatio i čovjek svojim kemijskim tvornicama.

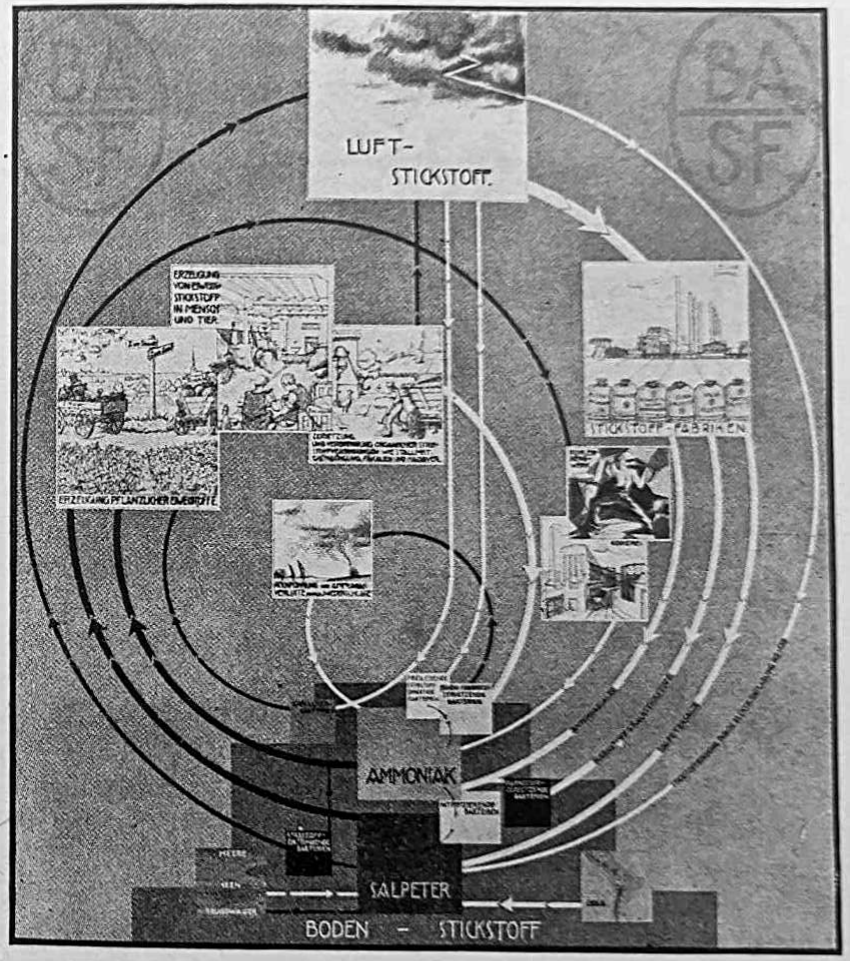
Protoplazma osnovnih životnih jedinica, biljnih i životinjskih stanica, izgrađena je od kemijskoga materijala, koji po svojim svojstvima uvjetuje životne procese. U tom materijalu zauzimaju komplikovani dušikovi spojevi nazvani bjelančevine ili proteini, glavno i osnovno mjesto. Upravo karakterističan elemenat u proteinima, u njihovoj unutrašnjoj strukturi, jeste dušik. Zato bez dušika, bez azota — kako ga još zovemo — ne možemo zamisliti protoplazmu, kakva je neminovno potrebna za život organizama na Zemlji! No taj dušik mora ponajprije ući u kemijske spojeve!

Kao indiferentan plin naše atmosfere zauzima elementaran dušik masu materije. Računa se, da nad svakim m^2 ima 8 tona dušika t. j. da cjelokupna količina dušika u uzduhu iznosi 398×10^{13} tona. Dušikovi spojevi u rudnom carstvu i u organizmima zajedno zaostaju po količini mnogo za tom količinom.

I eto, život džungle, prašume i stepe teče nesmetano i mirno tisuće i tisuće godina upravo zato, što bilje i životinje održavaju same o sebi ravnotežu s obzirom na cirkulaciju dušikovih spojeva. Ta cirkulacija poremećena je u kulturnim zemljama uzgajanjem t. zv. kulturnog bilja. Čovjek hoće da iz zemlje iscrpe što više hrane, što više dušikovih spojeva u onom obliku, u kakvu ih može upotrebiti on i životinja za izgradnju svojega tijela i zato nastaje neminovna potreba, da ih dodaje tlu, da ih stavlja na raspoloženje bilju, koje može iz prostih anorganskih dušikovih spojeva crpati dušik za izgradnju komplikovanih organskih dušikovih spojeva. Oni pak sastavljaju protoplazmu biljnih i životinjskih stanica.

Zato je vanredno interesantno, da pokušamo pogledati cirkulaciju dušika u vezi sa životom na Zemlji, da vidimo, kakva

je ta njegova cirkulacija u današnjim kulturnim državama. Za to poslužiće nam priložena slika kao shema. Nju je doduše izdala njemačka tvornica BASF, kao svoju reklamu. No kod toga



Slika 27. Cirkulacija dušika u prirodi.

treba imati na umu, da te tvornice imaju u svojem sklopu čitave naučne laboratorije i predavaonice, pa je i pisac ovih redova dobio takvu sliku, kad je pohodio sa svojim slušačima jednu tvornicu te udruge (u Leverkusenu kraj Kölna).

Pa što nam ta slika prikazuje?

Ona nam pokazuje vezu između dušika u uzduhu i između dušika u tlu i putove, kako dušikovi spojevi putuju po površini Zemlje iz tla u biljke i životinje i obrnuto. Mi vidimo, da je ta cirkulacija dušika dosta zamršena i mnogostrana i da teče u mnogim krugovima, koji donekle svojom debljinom prikazuju količine dušika, koje putuju po njima.

Ponajprije, da pođemo od temelja. Glavno je pitanje, kakve su danas prilike prostih dušikovih spojeva u tlu. To su na donjem dijelu naše slike, u središtu njegovu istaknuti: salitra (KNO_3) i amonijak (NH_3). Oba ta spoja jesu međusobno u vezi, pa nam strelica pokazuje, da amonijak u tlu prelazi u salitru posredovanjem bakterija, koje ga nitrifikuju u salitru. Salitra pak ($NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3) jeste onaj oblik dušikovih anorganskih spojeva, za koju drži biljna fiziologija, da je najlakše upija i upotrebljava za hranu bilje, t. j. za pravljenje svojih organskih dušikovih spojeva, osobito proteina, bez kojih nema protoplazme.

Količina salitre u tlu, u kojem kultivišemo bilje za hranu, namiče se dalje — kako najdonje dvije strelice pokazuju — iz zemaljskih i vodenih nalazišta. Tu je u prvom redu Južna Amerika (Čile i Peru), u kojoj se nalaze poznate naslage čilske salitre ($NaNO_3$). Ta se salitra razvozi po čitavome svijetu poglavito za to, da se dodaje kulturnom tlu kao umjetni gnoj za hranu bilju. Već prije svjetskoga rata bio je taj izvoz znatan i zamašan, no on je ostao i iza rata na istoj visini, makar koliko išla njemačka velika kemijska industrija za tim, da ga smanji i da ga nadomjesti svojim umjetnim dušikovim spojevima, što ih priređuje direktno iz uzduha. Tako je 1913. god. bio svjetski potrošak čilske salitre 433.000 tona preračunano na čisti dušik, a u 1928. god. izvezeno je samo u 9 mjeseci 2,300.000 tona čilske salitre. Kad bismo i tu količinu preračunali na čisti dušik, koji čini po količini $^1/_5$ u salitri, vidjeli bismo, da nije istina ono, što se i kod nas često puta piše, da je proizvodnja čilske salitre danas već sasvim potisnuta. Prema računima same njemačke velike kemijske industrije, iznesenima u svrhu reklame i u svrhu, da se bar u Njemačkoj smanji potrošak čilske salitre, izlazi

na pr., da je u 1927. god. produkovala Njemačka toliko umjetnih dušikovih spojeva, da reprezentuju oko 800.000 tona čista dušika. Povrh toga treba istaći, da prirodna čilska salitra sadrži u sebi jod, a taj elemenat ima u životnim procesima, nesamo kod čovjeka i životinje, nego i kod bilja znatnu ulogu. Zato bi po našem mišljenju trebala da bude strelica na našoj slici, koja polazi iz Južne Amerike, ipak nešto krupnija!

Druga, tanja strelica polazi iz vodâ, t. j. iz mora, jezera, rijeka i izvora. U njima se također skupljaju dušikovi spojevi i oni kao salitra mogu da budu privedeni u tlo. Što više, već je kemičar Schönbein istakao, da se na površini vodâ — a $^2/_3$ zemaljske površine čini voda — kod isparivanja vode pretvara slobodni dušik iz uzduha u dušikove spojeve, u salitru. No to su relativno malene količine, naročito s obzirom na to, da bi mogle doći do značenja za popravljanje kulturnoga tla!

Treća strelica dolazi k salitri iz oblaka i počinje strijelom u oblacima! To će reći da salitra u tlu nastaje i sama po sebi iz uzduha. Nastaje onda, kad kroz uzduh, za vrijeme grmljavine, prolazi električna iskra. Tromi, inaktivni dušik (N_2) u uzduhu budi se iz mrtvila, spaja se sa svojim drugom u uzduhu, s kisikom (O_2), i tako pada na Zemlju i dolazi u tlo kao salitra. No i opet u relativno malenim količinama!

Mnogo veće količine salitre proizvode tvornice iz uzduha. To nam na našoj slici pokazuje posebna strelica, koja vodi k salitri. Ona ide, kao najkrupnija na našoj slici, iz uzduha, dakle iz slobodnoga dušika u njemu, prolazi kroz tvornice i samo kao jedan dio izlazi iz tvornica k salitri u tlu. To će reći, da ima takvih tvornica, koje iz uzduha prave i salitru! U prvom redu one, koje imaju na raspolaganje vrlo jevtinu električnu struju. Norveški su istraživači Birkeland i Eyde pronašli, kako se jakom električnom strujom može užariti velika ploča uzduha. U toj se ploči spajaju dušik i kisik u svoje okside. Natjeraju li se ti oksidi naglo u vapnenu vodu nastaće salitra, koja se za razliku od obične salitre (KNO_3) i od čilske salitre ($NaNO_3$) zove Norge-salitra [$Ca(NO_3)_2$]. Norge-salitra zove se i zato, što je najviše tvornica po principu Birkeland-Eydeovu izgrađeno u Norveškoj, koja obiluje vodenim slapovima, a od njih

dobivaju za taj proces dovoljno jaku, ali i jevtinu električnu struju.

Tako smo upoznali najznatnije izvore iz kojih namiče kulturno tlo naročito znatan dušikov spoj, salitru. Znatan zato, jer je agrikulturna nauka utvrdila, da za svaki kg dušika, što ga ratar doda svome tlu u vezanom obliku, na pr. kao čilsku salitru, povećava on žetvu za 20 kg zrnja. Dakako, da o tom ne odlučuje jedino vezani dušik! Uspjeh zavisi od omjera salitre spram količine fosforne kiseline i kalija. No vezani je dušik ponajčešće onaj faktor u tlu, kojega ima, s obzirom na rastenje bilja za hranu, u relativno najmanjoj količini i prema tome on diriguje rodnost kulturnoga tla po poznatom zakonu minimuma.

Zato nas interesuje pitanje, kuda ide salitra iz tla?

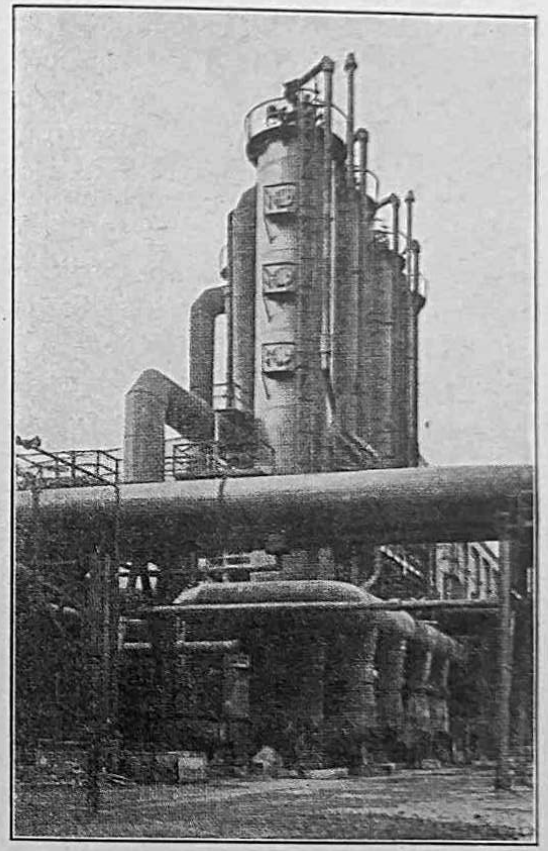
Na našoj slici vidimo, da najveći dio salitre iz tla ide u kulturno bilje. Mnogo manji dio gubi se opet — kako nam pokazuje spoljašnji krug — u uzduh. Skupi vezan dušik vraća se u slobodni! Zašto? Zato, što u tlu ima i bakterija, koje razaraju salitru, i izgone iz nje čisti elementaran dušik, i njemu ne preostaje drugo, nego da se vrati u uzduh. Zato se te bakterije, za razliku od onih, koje pretvaraju amonijak u salitru (nitrifikovanje!), zovu bakterije, koje d e n i t r i f i k u j u. One imaju također svoje mjesto na našoj slici!

Drugi znatan oblik dušika na površini naše Zemlje jeste amonijak (NH_3). Za njega se zaista može kazati, da leži u centru cirkulacije dušika u Prirodi. Zato ćemo pažnju navratiti najprije tome, kako amonijak dolazi u tlo. Onaj amonijak, poznat iz laboratorija kao bodljiv plin, koji tjera suze na oči, štipa za nos, što ga po tom svojstvu osjećamo i u stajama i na đubrištima. Kod toga obično i ne pomišljamo na njegovu ulogu za procvat života na našoj Zemlji!

Upravo iz tih đubrišta, dotično i svagdje ondje, gdje trunu biljni i životinjski ostaci i otpaci dolazi amonijak u tlo, i to tako, da ga oslobađaju i opet mikroorganizmi. U navedenom materijalu nalazi se dušik kao komplikovani dušikovi spojevi, već spominjani proteini ili bjelančevine, a bakterije vrlo lako i brzo razaraju proteine, zatim njihove raspadajne organske produkte, naročito mokraćevinu (karbamid) tako, da iz njih istjeraju amo-

nijak. To nam pokazuje najkrupnija strelica na našoj slici, koja vodi k amonijaku. Ona ide s đubrišta!

No k amonijaku u tlu vode i druge strelice! Ponajprije jedna tanka, koja ide također ravno iz uzduha. Ona nam govori,



Slika 28. Dio tvornice amonijaka.

da amonijak može doći u tlo iz dušika u uzduhu, i to tako, da ga vežu u sebi posebne dušikove bakterije — one se dakle mogu hraniti direktno elementarnim dušikom iz uzduha — a iz njih, kad uginu, oslobađaju bakterije gnjiljenja opet amonijak.

Dalje polazi nekoliko jačih putanja k amonijaku na našoj slici iz tvornica. Najprije jedna nešto tanja iz plinara, koje

— kako naša slika lijepo prikazuje — dobivaju materijal za fabrikaciju rasvjetnoga plina iz ugljenika. U plinarama nastaje amonijak kod suhe destilacije kamenoga uglja kao nusprodukat. Plinare ga sabiru i u zgodnom, za transport prikladnom obliku, šalju na upotrebu, između ostaloga osobito za agrikulturu, t. j. vraćaju amonijak opet bilju, iz kojega je nekada ugalj postao. Mnogo jače putanje vode iz ostalih, na našoj slici naročito istaknutih tvornica. One nose ime tvornice dušika! Kako vidimo i kako smo već kod salitre istakli, u te tvornice dolazi dušik iz uzduha. Bez sumnje uzduh je najjevtinija sirovina, što je uopće može tvornica zamisliti! I to upravo s obzirom na dušik, kojega ima silna masa u uzduhu.

Dušikove tvornice, kako nam slika svojim strelicama pokazuje, pretvaraju elementaran uzdušni dušik u više vrsta vezanoga dušika, u više vrsta dušikovih spojeva. O pripremi salitre bilo je već govora. No one prave iz uzduha i amonijak. Upravo ta fabrikacija (od H a b e r a i B o s c h a), jedna je od osobitih kemijskih senzacija. Ona se sastoji u tome, da se direktno iz elementarnoga uzdušnog dušika i iz elementarnoga vodika, dobivena iz vode, naprave u vrlo velikim količinama spoj dušika i vodika, amonijak (NH_3). Najveća tvornica nalazi se u Merseburgu i mi vidimo jedan njezin dio na posebnoj slici. Ona uposluje 40.000 radnika i produkovala je u god. 1928./29. okruglo 700.000 tona dušika u obliku amonijaka, dotično amonijevih soli i karbamida. Potonji priređuje se iz amonijaka i ugljičnoga oksida. Onoga ugljičnog oksida, koji se u takvoj tvornici dobije kao nusprodukat kod pravljenja vodika. Vodik se pravi provođenjem vodene pare preko uglja (koksa):

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

Kemijski sastav karbamida je $CO(NH_2)_2$, a zovemo ga još i mokraćevina, jer je to jedan relativno prost dušikov spoj, koji se nalazi u čovječjoj i u životinjskoj mokraći. Jednako onako, kako se i životinjska mokraća (gnojnica!) raspada utjecajem posebnih bakterija, da iz mokraćevine oslobađa amonijak, tako

je to i s onom mokraćevinom, koja kao umjetan gnoj iz dušikovih tvornica dolazi u tlo. Proces je ovaj:

$$C\begin{cases} NH_2 \\ O \\ NH_2 \end{cases} + HOH = 2\,NH_3 + CO_2$$

Napokon, tvornice dušika proizvode iz uzdušnoga slobodnog dušika još jedan vezan oblik, u kojem se nalazi uz dušik i vapno, pa zato nosi tehničko i gospodarsko ime v a p n e n i d u š i k. Vapneni dušik prave po metodi F r a n k a i C a r o a iz kalcijeva karbida (CaC_2). Ima takva tvornica na pr. u Dugom Ratu kod Omiša u Dalmaciji i u Rušama kod Maribora. Kad vapneni dušik, kao umjetan gnoj, dođe u tlo i u doticaj s vodom raspada se i on tako, da iz njega izlazi amonijak.

Tako smo upoznali glavne izvore amonijaka. Nastaje pitanje, što se s njim zbiva u tlu?

Već smo rekli, da ima u tlu bakterija, koje mogu amonijak nitrifikovati, t. j. pretvoriti u salitru. Prema tome — kako to strelice na našoj slici pokazuju — amonijak iz tla, bilo kao takav, bilo pretvoren u salitru, putuje iz tla u kulturno bilje. U njemu služi kao osnovni dušikov spoj za sintezu i za izgrađivanje komplikovanih dušikovih organskih spojeva, u prvom redu proteina ili bjelančevina.

Još jedno! Amonijak (NH_3) je plin. Ma da ga vlaga i voda (mokro tlo, gnojnica!) vrlo lako upija i tako veže za sebe, ipak će uvijek nešto toga plina otići u uzduh. Cirkulaciju takvoga amonijaka pokazuje onaj najmanji krug u sredini naše slike. I mi vidimo, da je to zatvoren krug! To će reći, da onaj amonijak, koji ode u uzduh i koji drugim kojim procesom, na pr. gorenjem organskih tvari, kao dim odilazi u uzduh, nema u uzduhu trajne egzistencije. Poradi toga, što voda upija vanredno snažno amonijak, sav će se on oboriti iz uzduha u tlo prvom kišom. Zato i kiše donose sa sobom nešto amonijaka u tlo, ali i u potoke, rijeke i mora. Iz toga amonijaka nastaje također salitra i služi kao hrana vodenom bilju!

Bilje je prema tome prva živa stepenica — kako to i naša slika pokazuje — na kojoj se prosti dušikovi spojevi (salitra i

amonijak!) uvode u veličanstven proces života. Zato je taj prijelaz u cirkulaciji dušika u Prirodi bio i jeste jedan od najinteresantnijih problema prirodnih nauka! Njemu posvećuju pažnju najodličniji predstavnici kemijske nauke i fiziologije bilja.

Naš prikaz bio bi odveć zamršen i odveć opsežan, kad bismo htjeli redom istaći zasluge pojedinih istraživača u tom području, sve njihove rezultate i ideje. No u prvom redu na ovome mjestu treba da poradi vrijednosti i potpunosti istaknemo, da je znameniti kemičar Berthelot bio jedan od prvih, koji je zapazio ulogu samoga bilja kod pretvaranja slobodnoga dušika iz uzduha u dušikove spojeve u bilju. Taj prijelaz nalazi se označen i na našoj slici. Ima tamo jedna putanja, koja ide iz uzduha, upravo sredinom slike, mimoilazi amonijak i salitru i odlazi preko posebno označenoga mjesta ravno u bilje. Na tom mjestu stoji, da takav direktni prijelaz dušika u bilje uvjetuju neke bakterije (Rhyzobium leguminosarum), koje žive na korijenju leguminoza, na pr. na korijenju naše grahorice. One tamo čine posebne kvržice i žive u njima kao gosti, koji to ugošćenje vraćaju posebnim svojim radom i posebnom svojom sposobnošću, da inaktivni, slobodni dušik iz uzduha pretvaraju u dušikove spojeve. Ti spojevi služe kao hrana njima, njihovom domaćinu, a i bilju koje dođe nakon njih u to tlo. Zaista znak osobite snage i samostalnosti organizama!

Na tu samostalnost također je prvi navratio pažnju veliki kemičar Berthelot! U posebnom pokušalištu, u okolini Pariza, on je svestrano dugi niz godina istraživao u bilju i u njegovoj najbližoj okolini još jedan faktor, koji pomaže, da bilje može crpati dušik direktno iz uzduha kao svoju hranu, a to su t. zv. tiha električna izbijanja. I nema sumnje, da opstoji nesamo taj faktor, nego da ima još i drugih pomagala u biljnom organizmu, u njegovu još danas relativno slabo poznatu poslovanju, koje uvjetuje, da bilje namiče sebi dušik potreban i za izgradnju komplikovanih i za život prijeko potrebnih dušikovih spojeva direktno iz slobodnoga dušika u uzduhu. Što više, mi ne bismo mogli zamisliti rastenje i razvitak prvotnoga bilja na našem planetu, kad ne bi ono bilo sposobno, da se hrani direktno elementarnim dušikom iz uzduha. Dušikovih spojeva (salitre i amonijaka!) nije još onda moglo da bude u tlu. Naslage čilske salitre na pr., mogle su nastati jedino iz organizama. Zato su prvi organizmi na našoj Zemlji bili bilje, koje je moglo živjeti nesamo od ugljične kiseline (CO_2) u uzduhu, nego mu je i za izgradnju dušikove hrane bio dovoljan jedino dušik iz atmosfere. Zato mislim, da bi na našoj slici trebala da bude puno krupnije urezana linija za prikazivanje direktnoga prijelaza atmosferskoga dušika u bilje!

Životinje i čovjek s obzirom na to slabi su i nesamostalni nametnici, koji žive na račun samostalnoga bilja! Oni uzimaju dušikove spojeve i to već gotove organske komplikovane spojeve, proteine ili bjelančevine, svojom hranom direktno ili indirektno iz bilja. Goveđe meso, što ga jedemo, izraslo je iz biljnih proteina u sijenu! Ovu zavisnost čovjeka i životinja od bilja prikazuje i naša slika. Ona nam ujedno pokazuje, da bilje i životinje u cirkulaciji dušikovih spojeva, u prvom redu amonijaka, čine jedan zatvoreni krug. Životinje primaju od bilja komplikovane dušikove spojeve, što ih je bilje izgradilo iz prosta amonijaka, ali opet vraćaju zemlji, dotično kulturnom tlu te spojeve, a oni prelaze (gnjiljenjem i truhljenjem!) u amonijak. Samo spaljivanjem životinja i njihovih otpadaka gubi se vezani dušik — kako nam to i naša slika pokazuje — i odlazi kao elementaran plin u uzduh. Analogno zbiva se i s ostalim uginulim biljem, koliko ono ne dolazi pod vodu i zemlju i tamo postane materijal za stvaranje treseta i uglja, onoga uglja, iz kojega naše plinare, praveći rasvjetni plin, tjeraju opet amonijak!

Tako eto, cirkuliše dušik na našoj Zemlji u vezi sa životom na njoj i u vezi s tehničkim preduzećima, štono ih je svojom naučnom spremom i radom čovjek urezao u tu cirkulaciju, da pospješi život bilja, a po tome i život čovjeka i životinja u kulturnim zemljama!

c) CIRKULACIJA OSTALIH BIOKEMIJSKI ZNATNIH ELEMENATA. Od nekovinskih elemenata imaju osim navedenih glavnih organogenih elemenata (ugljika, kisika, vodika i dušika) znatnu ulogu u živim bićima još elementi fosfor i sumpor, pa zatim halogeni elementi. Zato ćemo

ukratko prikazati i njihovu cirkulaciju. Ona je mnogo prostija od cirkulacije dušika!

F o s f o r se nalazi u mrtvoj prirodi, a i u živoj, uglavnom poput spojeva obične fosforne kiseline (H_3PO_4). Kao minerali naročito su znatni kalcijevi fosfati, u prvome redu neutralni kalcijev fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$]. Kako nam je poznato, taj fosfat, a jednako tako i magnezijev fosfat, ne tope se u vodi. Da može dakle fosfor iz tih mineralnih spojeva ući u organizme, u prvom redu u bilje, potrebno je, da mineralni fosfati prijeđu u modifikaciju, koja se u vodi barem donekle topi. To su kiseli fosfati. Zato, u jednu ruku bilje, samo svojim sokovima, što ih izlučuje korjenčićima, nastoji pretvoriti netopljive neutralne u topljive kisele fosfate. Tek njih može bilje rezorbovati. U drugu ruku, ljudi umjetno u tvornicama prave iz prirodnih mineralnih fosfata kisele fosfate, kao što je na pr. s u p e r f o s f a t, što ga dobivamo utjecajem sumporne kiseline na prirodne fosforite i apatite. Kako nam je poznato, to je smjesa kalcijeva sulfata i kalcijeva kiseloga fosfata. Ta smjesa upotrebljava se kao umjetno đubre. U našoj anorganskoj kemiji čuli smo i to, da se kod metalurgijske pripreme čelika i kovna željeza iz sirova željeza B e s s e m e r o v i m procesom dobiva kao nusprodukat kalcijev, dotično magnezijev fosfat, poznat pod imenom T h o m a s o v a d r o z g a. Ona također služi kao umjetno đubre. Sad nam je još dodati, da kao fosforno umjetno đubre služi i koštani pepeo, dotično naprosto u prah smrvljene životinjske kosti, koje u sebi sadrže neko 60% kalcijeva fosfata. Napokon i biljni i životinjski preostaci sadrže u sebi fosfate, naročito su njima bogati ptičji ekskrementi, poznati pod imenom g u a n o, pa su zato i ti preostaci od značenja za privođenje fosfora onomu tlu, na kojem raste bilje.

Kulturno tlo ima naime u sebi relativno malo fosfornih spojeva, pa je zato rodnost toga tla zavisna i od količine fosfata. Još od sredine prošloga stoljeća govori agrikulturna nauka o već spomenutom zakonu minimuma s obzirom na sastojine kulturnoga tla. Taj zakon kaže, da je rodnost nekoga tla proporcionalna, s obzirom na količinu dušikovih, fosfornih i kalijevih spojeva u tlu, onomu od navedenih elemenata, koji se nalazi u

tlu u n a j m a n j o j količini. Prema tome tlo, koje drukčije ima u sebi relativno dosta dušikovih i kalijevih spojeva, a vrlo malo fosfornih, donijeće rod, proporcionalan s tom malenom količinom fosfornih spojeva!

Nastaje zato pitanje, što se događa s fosforom u bilju i u životinjama, i zašto je fosfor tako utjecajan elemenat za njihovo rastenje i razvitak? Bilje može iz anorganskih fosfornih spojeva, da nama još nepoznatim sintetskim putovima izgrađuje komplikovane organske fosforne spojeve, a ti spojevi imaju u funkcijama žive stanice znatnu ulogu. Te fosforne spojeve nazivamo fosfatidi ili lipoidi, pa su istraživanja u novije vrijeme pokazala, da su ti organski spojevi od presudne vrijednosti za život organizama, dotično za izvođenje funkcija biljnih i životinjskih stanica i tkiva.

Životinje i ljudi primaju, bilo direktno iz bilja s biljnom hranom, bilo posredno od biljem hranjenih životinja s mesnom hranom navedene znatne organske fosforne spojeve. Životinje i ljudi preudešavaju u svome organizmu biokemijskim procesima spomenute organske fosforne spojeve prema svojim potrebama. Istaknućemo, da ima fosfatida i lipoida s organski vezanom fosfornom kiselinom u čovječjem organizmu, naročito u živčanom tkivu. Prema tome opažamo, da fosfor u našem organizmu nije od značenja samo kao anorganska komponenta našega skeleta nego i kao o r g a n s k a komponenta naše živčane materije: to mu dakako daje posebno i naročito istaknuto mjesto u kemijskoj građi našega tijela.

Fosfor se vraća iz živih bića, iz bilja i životinja, u mrtvu prirodu kao prosti anorganski spojevi s fosfornom kiselinom. Tako na pr. ima naša mokraća u sebi izvjesnu količinu kiselih fosfata. Ti su došli u nju zato, jer se u vodi tope, a nastali su u našem tijelu disimilacijom komplikovanih organskih fosfornih spojeva. Toliko o cirkulaciji fosfora u živoj prirodi u glavnim potezima.

S u m p o r je u prirodi raširen u dosta znatnoj količini, naročito kao sulfati i sulfidi. Biljni organizmi primaju za sebe potreban sumpor iz prirodnih sulfata u tlu. Kalcijev sulfat ($CaSO_4$) dolazi u prvom redu u obzir, i to zato, što se on, kako

znamo iz anorganske kemije, u vodi donekle topi i poradi toga je podesan za direktnu rezorpciju. Premda biljni organizmi trebaju relativno malo sumpora, ipak se događa, da kulturno tlo treba popravljati i s obzirom na sumporne spojeve. To se vrši đubrenjem, bilo navedenim superfosfatom, u kojemu ima i kalcijeva sulfata, bilo prirodnim kalcijevim sulfatom, t. j. u prah smrvljenim prostim vrstama sadre ili gipsa.

Bilje upotrebljava rezorbovane sulfate za izgradnju organskih sumpornih spojeva, i to u prvom redu za izgradnju onih vrsta proteina ili bjelančevina, koje imaju u sebi sumpora. Kako ćemo čuti, sumpora imaju u sebi sve najznatnije vrste proteina i njegova se količina u njima kreće između 0,3—2%. Osim toga gradi neko bilje u sebi i specijalne sumporne spojeve. Tako se na pr. u luku nalazi alilni sulfid, što smo ga upoznali u organskoj kemiji među nezasićenim masnim spojevima.

Životinje i ljudi primaju u svoje tijelo sumporne spojeve poglavito s proteinskom hranom, ali i — malenim dijelom — u obliku anorganskih sulfata, koji se nalaze u malenoj količini otopljeni u prirodnim vodama. Poradi toga cirkuliše sumpor u našem organizmu, bilo kao malene količine anorganskih sulfata (ionti $-SO_4$), bilo kao različiti naši proteini. Što više, u novije vrijeme drži se, da i neki lipoidi imaju u sebi organski vezana sumpora. Disimilacijom proteina i lipoida prelazi naš organski sumpor u posljednji svoj oksidacijski oblik, t. j. u sumpornu kiselinu, koja se onda izlučuje iz našega organizma, bilo kao topljivi sulfati (ionti $-SO_4$), bilo vezana za neke organske spojeve, osobito fenolskoga karaktera, kao t. zv. združena sumporna kiselina. Osim toga izlazi sumpor iz našega organizma i u obliku sulfidskoga sumpora, koji se također oslobađa iz proteinskoga materijala svojom disimilacijom u našem i u životinjskom organizmu. Tako se vraća sumpor u anorgansku prirodu u onim oblicima, u kojima je u njoj najviše zastupan, a to su sulfidi i sulfati.

H a l o g e n i h e l e m e n a t a ima u prirodi vezanih ponajviše za alkalijske kovine. U tom obliku ulaze halogeni elementi i u živa bića. Svi biljni i životinjski organizmi, što žive u moru, imaju u sebi nesamo izvjesnu količinu kuhinjske soli

(NaCl), nego i vrlo malo bromida i jodida. Također i oni biljni organizmi, što rastu na kulturnom tlu, u kojem ima halogenih soli, primaju te soli, zbog njihove lake topljivosti u vodi, u svoje tijelo. Čini se, da te soli nijesu upravo apsolutno potrebne za rastenje i razvitak biljnih organizama. No o tome, dakako, biokemija još nije rekla posljednju riječ s razloga, što u biokemijskim procesima mogu da i minimalne količine izvjesnih elemenata imaju dosta odlučnu ulogu. Takvu ulogu imaju, na pr. u životu i razvitku biljnih i životinjskih organizama, nesumnjivo spojevi joda. Problem joda u živoj prirodi danas je na dnevnom redu, pa se njime bave jednako geokemičari kao i biokemičari. Mi ćemo ovdje istaći, da anorganski jod, koji ulazi u organizam, ne ostaje u njemu jedino u anorganskom obliku, nego se može vezati i za organske spojeve, pa ćemo čuti, da ima proteinâ, nesamo u morskim organizmima, nego i u našem organizmu, koji imaju u sebi organski vezan jod. U našem organizmu ima takvih proteina naročito u žlijezdi s unutrašnjom sekrecijom, zvanom Glandula thyreoidea. Tako vezanu jodu pripisuje se i znatna fiziološka uloga kod rastenja i razvitka našega organizma. Što više i kod rastenja i razvitka biljnih organizama! Zato i ima — kako smo to već istakli — izvjesnu prednost prirodna salitra, kao umjetno đubre, ispred umjetne salitre, koja nema u sebi niti toliko joda, koliko ga ima u sebi čilska salitra, kada je iz nje već tehnički najvećim dijelom iscrpljen jod kao posebna znatna sastojina. Čilska je salitra danas najznatnije vrelo za dobivanje elementarnoga joda.

Od halogenih elemenata ima pače u živim bićima i f l u o r a. Dakako, u minimalnim količinama, i u obliku anorganskih spojeva. Taj fluor nalazi se u našem organizmu poglavito u zubima, ali je određen u minimalnim količinama i u ostalim organima, kao na pr. u krvi i u mozgu.

Halogeni elementi ostavljaju živa bića kao topljive anorganske soli, pa se zato i vraćaju prirodnim vodama u svoju maticu, u more, odakle su u organizme i došli.

Od nekovinskih elemenata nađu se u organizmima još i spojevi s i l i c i j a i a r s e n a. Silicij pripada među najraširenije elemente i ima ga u obliku silikata u tlu. On ulazi u bilje iz

koloidske vodene otopine. Graminejama služi silicijev dioksid poglavito za učvršćivanje njihove stabljike. Silicijeva dioksida ima i u produktima, što ih stvaraju životinjski organizmi. Tako na pr. u skeletima spužva, ali i u nježnijim predmetima, kao na pr. u ptičjim jajima. Silicij ćemo naći u malenim količinama i u svim drugim tkivima. Iz toga izlazi, da bilje i životinje mogu rezorbovati donekle kremičnu kiselinu (H_4SiO_4), što više, drži se, da na pr. od rezorpcije malenih količina kremične kiseline u našem organizmu zavise izvjesni fiziološki procesi u njemu. Tako je na pr. nabačena misao, da arterioskleroza nastaje dijelom zbog toga, što ostarjeli čovječji organizam ne može više rezorbovati malene količine kremične kiseline, što ih primamo s biljnom hranom, pa zato nastoje terapeutski utjecati na arteriosklerozu preparatima od kremične kiseline u takvom obliku, da bi je eventualno mogao rezorbovati i ostarjeli organizam s oslabljelim pomagalima za rezorpciju.

Već smo u anorganskoj kemiji kod silicija ustanovili kemijsku paralelu između ugljika i silicija, koji se nalaze jedan ispod drugoga u periodskom sistemu elemenata. Vidjeli smo, da opstoje znatne analogije u njihovoj kemijskoj prirodi. Zato smo već i ondje rekli, da možemo u duhu sebi zamisliti pače i organizme, u kojima bi namjesto glavnoga organogenog elementa ugljika nastupio njemu srodan elemenat silicij. No to su tek samovoljni zamišljaji, jer je kemijska priroda ugljikova mnogo življa i mnogostranija od silicijeve, i ona je nama dobro poznata iz vanrednoga šarenila i mnogobrojnosti organskih spojeva. To ćemo šarenilo dopuniti još biokemijski znatnim prirodnim organskim spojevima. U potonjima silicija, tako rekavši, uopće i nema!

A r s e n je stupio u novije vrijeme na poprište biokemije. Budući da u prirodi ima arsenovih spojeva, dakako u malenim količinama, u mnogim mineralima, s kojima dolaze u kontakt biljni i životinjski organizmi, to, dakako, ulaze i u njih malene količine arsenovih spojeva. U hrani i piću prima i čovječji organizam u sebe arsenove spojeve, pa ih zato možemo tačnom analizom čovječjih organa ondje i naći. Dakako, u vrlo male-

nim količinama, kako to vidimo iz ovih podataka, koji nam pokazuju miligrame arsena u 100 g tvari:

žlijezda štitnjača	0,0029—0,0071
dlake	0,0049
koža	0,0026
jetra	0,0019
bubrezi	0,0015
mozak	0,0013

Prema tome relativno najviše arsena ima u dlakama.

Od k o v i n s k i h elemenata u prvom su redu u organizmu zastupani k a l i j (K), n a t r i j (Na), k a l c i j (Ca), m a g n e z i j (Mg) i ž e l j e z o (Fe).

K a l i j nalazi se u kulturnom tlu kao kalijev aluminijev silikat, no do tog kalija bilje ne može doći, jer se navedeni spoj ne topi u vodi. Zato mnogo puta bilje, koje bezuslovno treba za svoje rastenje i razvitak kalijeve spojeve, kraj svega obilja kalija u obliku silikata u tlu, ipak nema dovoljno kalijevih spojeva za hranu. O tom se brine i agrikultura, pa zato među umjetnim đubrima zauzimaju i kalijevi, u vodi topljivi spojevi, vrlo istaknuto mjesto. Normalno ulaze kalijevi, u vodi topljivi spojevi, u tlo ponajvećma iz biljnih ostataka, jer u pepelu bilja nalazi se relativno dosta mnogo kalijevih spojeva, koji se tope u vodi. Zato se takav pepeo također upotrebljava kao umjetno đubre. Na nekim mjestima, na površini naše Zemlje, naročito — kako smo već čuli u anorganskoj kemiji — kod S t a s s f u r t a u Njemačkoj, nalaze se prirodne naslage kalijevih soli, koje se eksploatišu poglavito za umjetno kalijevo đubre. Po računu stručnjaka zaliha je kalijevih spojeva na tome mjestu tolika, da se neće moći u dogledno vrijeme iscrpsti.

Količina kalija, što ga u obliku topljivih spojeva treba bilje, relativno je malena, no prema zakonu minimuma zavisi od te količine rodnost kulturnoga tla. Kalij ulazi u biljne organizme u obliku anorganskih spojeva, ali se u njima najvećim dijelom veže za biljne kiseline, kao što su oksalna, jantarna, jabučna, vinska itd. S biljnom hranom dolaze kalijevi spojevi u životinj-

sko i čovječje tijelo. Oni budu rezorbovani, a kod disimilacije sagorijevaju analogno kao kad sažižemo bilje u pepeo; također i u životinjskom organizmu postaje od njih pepeljika (K_2CO_3). Poradi toga imaće biljem hranjene životinje više kalijevih spojeva u sebi, a kako pepeljika ili potaša u vodenoj otopini reaguje b a z i č n o, to će ona ostavljajući životinjski organizam, davati mokraći biljem hranjenih životinja bazičnu reakciju. Životinje hranjene mesom imaju u sebi manje kalijevih spojeva i njihova mokraća pokazuje, bilo neutralnu, bilo slabo kiselu reakciju. Još ćemo istaći, da kalij pokazuje izvjesna radioaktivna svojstva, pa i to podiže njegovo biokemijsko značenje. Kalijevi ionti (K^+) uopće imaju istaknutu ulogu u organizmima.

N a t r i j raširen je također u organizmima. On u njima cirkuliše obično kao kuhinjska sol (NaCl). U bilju ima relativno malo kuhinjske soli, što više, drži se, da ona nije neminovno potrebna za rastenje i razvitak bilja. Natrij ne vrši onu ulogu u bilju, što je ima kalij. Također i oni životinjski organizmi, kojima je rastenje i razvitak usko vezan s biljem i s tlom na kojem raste to bilje, kao što su u prvom redu kopneni insekti, imaju u svom tijelu relativno malo natrijevih spojeva. Naprotiv oni životinjski organizmi, koji su u vezi s m o r e m, imaju u sebi također relativno dosta kuhinjske soli, a u njima su kalijevi spojevi u količini zaostali. Drži se, da je i čovjeku, kao i ostalim sisavcima podrijetlo u moru, pa zato je morska ili kuhinjska sol (NaCl) normalna sastojina čovječjega organizma. Kuhinjska sol, a prema tome i natrij, ostavljaju organizme u nepromijenjenom anorganskom obliku.

Alkalijske zemlje, k a l c i j i m a g n e z i j, nalaze se također kao spojevi u bilju i u životinjama. Tlo, na kojemu raste bilje, a jednako tako i vode, nose u sebi obično dovoljno kalcijevih i magnezijevih spojeva u takvom obliku, da ih može bilje rezorbovati. U novije vrijeme popravljaju tlo dodavanjem vapnenca ($CaCO_3$) u relativno dosta velikim količinama u nekim krajevima kulturnih zemalja. To čine zato, što su istraživanja tla navratila pažnju i na kemijsku reakciju kulturnoga tla, pa se danas određuje kod analize tla za izvjesnu biljnu kulturu i koncentracija vodikovih ionata (H^+) u tom tlu. Smrvljeni kalcijev

karbonat, t. j. prirodni vapnenac jeste najjevtinije i najprostije sredstvo za popravljanje odveć kisela tla u velikim dimenzijama.

Iz biljne hrane, a jednako tako i iz vode za piće, primaju životinje i ljudi kalcijeve i magnezijeve soli u svoje tijelo, gdje te soli služe nesamo za izgradnju čvrstih dijelova tijela, na pr. skeleta, kućica itd., nego i kod funkcionisanja pojedinih organa, na pr. srca. Zato su te dvije alkalijske kovine biokemijski vrlo znatne, pa s njima, kod proučavanja kemijske građe organizama, treba i te kako računati. Iz organizama, u kojima se skoro isključivo nalaze kalcij i magnezij kao anorganski spojevi, vraćaju se te kovine u istom obliku u mrtvu prirodu. Organski vezani magnezij — a to je naročito znatno — nalazi se u sastavu klorofila.

Ž e l j e z o je također biokemijski istaknuta kovina. Ono je raširenо u prirodi kao minerali, koji su prema valenciji željeza, bilo fero-, bilo feri-spojevi. Na površini naše Zemlje prelaze neprestano jedne vrste minerala u drugu, t. j. spomoću kisika iz uzduha uz zgodne uvjete oksiduju se fero-spojevi u feri-spojeve. Feri-spojevi prenose svoj kisik i na organski materijal, poglavito na onaj, koji je u stadiju raspadanja: oksiduju taj organski materijal. Pri tome se sami redukuju na niži oksidacijski oblik, t. j. u fero-minerale. Ima željeznih spojeva — u prvom je redu takav prirodni kiseli željezni karbonat — koji se nalaze i otopljeni u prirodnim vodama. Iz tla i iz vode ulazi željezo u biljne organizme i učestvuje tamo u kemijskom poslovanju, poglavito u izgradnji kloroplasta, t. j. nosilaca klorofilnoga zelenila. Zato se nekada mislilo, da klorofilno zelenilo ima u sebi željeza. No tome nije tako! Iz bilja, ali i iz prirodnih voda, ulaze željezni spojevi s hranom i pićem u životinjski i čovječji organizam. Tu je njihova uloga naročito znatna: treba samo spomenuti, da je željezo sastavni dio crvene boje naše krvi, što je zovemo hemoglobin, i da u toj boji željezo kod prenošenja kisika ima presudnu ulogu.

Iz svega toga izlazi, da je za organizme vrlo znatna i cirkucija željeza, to većma, što ono u njima ulazi čak i u komplikovane molekule organskih spojeva. Zato treba računati donekle i

s količinom željeznih spojeva u kulturnom tlu kao i s količinom željeza u našoj hrani!

Nadovezujući na željezo možemo istaći, da se u krvi nekih životinjskih skupina, poglavito u krvi Cephalopoda i Crustacea, dakle školjki, puževa i raka, nalazi mjesto željeza druga jedna kovina, za koju znamo, da također stvara spojeve u nižem i višem oksidacijskom obliku. To je b a k a r. Zato je krv u navedenih životinja modrušaste boje. Oduzme li se takvoj krvi kisik, izgubi ona boju, a ponovnim protresanjem s uzduhom opet pomodri. U čovječji organizam ulazi također malena količina bakra, no on se ne može smatrati njegovom normalnom sastojinom, i prema tome, ne vrši onu ulogu, što je vrši bakar kao sastojina krvne boje prije navedenih životinjskih skupina. Interesantno je, da je bakar nađen i u obojanom perju nekih afričkih ptica vrste Turacus.

Željezu srodne kovine, a l u m i n i j i m a n g a n, nađene su također u organizmima, i to u nekom bilju. Kraj svega obilja aluminijevih spojeva u tlu ne ulazi aluminij u bilje kao normalna i za kemijske procese prijeko potrebna sastojina. No neke biljne vrste znadu u sebi nagomilati dosta veliku količinu aluminijevih spojeva, pa se nađe Lycopodiuma, koji ima do 57% aluminija u pepelu. U našem tijelu nema aluminijevih spojeva!

Za mangan drže u najnovije vrijeme, da iz tla ulazi u bilje u minimalnim količinama, no da te minimalne količine nijesu tek sekundarne sastojine biljnoga organizma, nego da im pripada izvjesna uloga kao katalizatorima kod biokemijskih procesa. To zastupaju naročito francuski fiziolozi.

Tako smo u kratkim crtama istakli sve elemente, koji učestvuju u građi živih bića i donekle smo sebi stvorili sliku o cirkulaciji tih elemenata u živoj prirodi.

3. RAZDIOBA BIOKEMIJE. Područje biokemijske nauke, prema svemu dosada navedenom, vrlo je mnogostrano i dalekosežno. Zato obično dijelimo biokemiju u dva dijela. Prvi se dio može zgodno nazvati d e s k r i p t i v n o m biokemijom, a drugi d i n a m s k o m biokemijom. Deskriptivna biokemija proučava sistematski sav anorganski i organski kemijski materijal, od kojega su izgrađena živa bića. To proučavanje upire se u rezultate

anorganske i organske kemije i kreće se u njihovim granicama. Dinamskom biokemijom možemo nazvati proučavanje promjena, što no se zbivaju s kemijskom građom u organizmima, u vezi s funkcijama pojedinih organa biljnih i životinjskih organizama. Dinamska biokemija nije dakle ništa drugo, negoli kemijski dio fiziologije bilja, životinja i čovjeka. Dinamska biokemija upravo je fiziologija.

Mi ćemo se u našoj knjizi kretati samo u području deskriptivne biokemije. No i samu deskriptivnu biokemiju možemo također podijeliti na o p ć i i na s p e c i j a l a n d i o. Opći dio je sistematsko prikazivanje kemijske građe organizama bez obzira na to kako je podijeljena. Specijalan pak dio obuhvata proučavanje kemijskoga sastava pojedinih organizama, njihovih pojedinih organa, tkiva, tjelesnih tekućina, ekskreta, sekreta itd. Mi ćemo se ponajviše kretati samo u g r a n i c a m a opće deskriptivne biokemije, a tek ćemo gdjegdje, na jednom ili dva primjera, ilustrovati način izlaganja specijalne biokemije. I to toliko većma, što u t r e ć o j knjizi naše Kemije posvećujemo jedan veliki dio te knjige specijalnom ovakvom biokemijskom zadatku, t. j. sistematskom izučavanju kemizma čovječje m o k r a ć e.

Opći dio deskriptivne biokemije obuhvata prema tome anorgansku i organsku građu živih bića. Mi ćemo najprije ukratko prikazati kemizam anorganske građe, a onda ćemo nešto opsežnije izložiti pojedine skupine organskoga kemijskog materijala u živim bićima. Kod toga izlaganja mi ćemo navraćati naročitu pažnju poznavanju unutrašnje strukture pojedinih biokemijski istaknutih spojeva, kao i poznavanju fizičko kemijskoga karaktera biokemijski znatnih skupina organskih spojeva. Jedno i drugo treba onda da posluži kao osnovica dinamske biokemije, t. j. fiziologije.

ANORGANSKA GRAĐA ORGANIZAMA

VODA I SOLI.

1. VODA I NJENO ZNAČENJE ZA ORGANIZME. Velika većina bilja i životinja ima u sebi veću količinu anorganskoga materijala negoli organskoga. Tako smo već u uvodu naveli osječan sastav čovječjega tijela, iz kojega razbiramo, da voda i soli iznose u čovječjem tijelu okruglo 75%, a na sav ostali, osobito cijenjeni organski materijal, otpada preostalih 25%.

Voda i soli nijesu jedini anorganski materijal u živim bićima, na pr. u našem tijelu. U našem tijelu cirkulišu u izvjesnim količinama — dakako otopljeni u vodi — i izvjesni anorganski plinovi, i to, bilo elementi, bilo kemijski spojevi. Od elemenata dolazi u prvome redu u obzir k i s i k. Osim kisika nalaze se u našem tijelu i malene količine elementarnoga d u š i k a, pače i plemenitoga plina a r g o n a, što više, u posebnim prilikama, i nešto malo elementarnoga v o d i k a. Od plinskih anorganskih spojeva cirkulišu u našem tijelu u prvom redu ugljični dioksid (CO_2) i amonijak (NH_3) kao produkti disimilacije organskih kemijskih spojeva u našem tijelu. Što više, u našem tijelu može se naći i nešto malo sumporovodika (H_2S), u patološkim slučajevima može ga biti i nešto više u mokraći, dok je još u mokraćnom mjehuru. Kod pobližega promatranja tih anorganskih plinskih elemenata i spojeva, koji se nalaze u živim bićima nećemo se zadržavati. Jednako tako nećemo navratiti pažnju ni crijevnim plinovima. Mi ćemo navratiti našu pažnju u prvom redu onom anorganskom spoju, koji po svojoj količini, a jamačno i po svojoj ulozi, u živim bićima zauzima posebno mjesto, a to je v o d a.

Ima organizama, u kojima voda doseže i mnogo veći procenat negoli kod čovjeka, a i u čovječjem tijelu nema u svim organima i tkivima jednako velika količina vode. To nam pokazuje tabela, u kojoj su navedeni organi, dotično tkiva našega tijela i osječna količina vode u njima. Ona je složena tako, da počinje tkivom s najmanje vode, a završava tkivom, u kojem je skoro sama voda. Evo te tabele:

Zubna caklovina	0,2%
Zub (čitav)	10%
Skelet	22%
Masno tkivo	30%
Elastično tkivo	50%
Hrskavica	55%
Jetra	70%
Leđna moždina	70%
Mozak (bijela supstanca)	70%
Koža	72%
Mišići	76%
Slezena	76%
Thymus	78%
Crijevo	77%
Pankreas	78%
Pluća	79%
Srce	79%
Krv	80%
Vezivno tkivo	80%
Bubrezi	83%
Siva supstanca mozga	86%
Corpus vitreum (staklasto tijelo u oku)	99%

Da mognemo shvatiti ulogu, što je vrši voda u organizmima, moramo tačno spoznati ona njena svojstva, koja se ističu u organizmima. Zato ćemo ukratko iznijeti glavne karakteristike vode, kao zasebnoga kemijskog individuuma.

Vodik i kisik drže se međusobno u vodi vrlo čvrsto. To je potpuno z a s i ć e n kemijski spoj, pa zato voda pokazuje veliku stalnost i indiferentnost u kemijskom obziru. Ne mijenja se lako,

iako vrlo mnogo utječe na druga tjelesa. No ona ih kod toga kemijski ne mijenja: ona ih otapa tako, da se opet lako izlučuju u istom obliku. Nema sumnje, da je to svojstvo vode od vanredno velike vrijednosti. Osim toga ima voda još čitav niz drugih svojstava, za koja se čini, da su upravo dana vodi s posebnom svrhom tako, da je ona spram života i spram promjena i prilika na Zemlji zauzela jedno od najodlučnijih mjesta. Mislim, da neće biti suviše, ako se s nekojim svojstvima vode upoznamo malo pobliže. Još nešto prije toga. Svojstva vode su i zato od posebne i svesilne moći na Zemlji, jer je vode na njoj upravo golema količina: oceani zapremaju $\frac{3}{4}$ zemljine površine, a voda, što je u njima sadržana, mogla bi pokriti svu Zemlju, kad bi ona bila pravilna i glatka kugla, posvuda u dubini od 4 km. No ipak je to tek 1—2‰ cjelokupnoga voluma naše Zemlje!

Sada pak da vidimo, koja to svojstva vode vladaju životom na našoj Zemlji.

a) Specifična toplina vode. Već smo spomenuli, da je specifična toplina vode 1, t. j. da je potrebna 1 kalorija topline, da se 1 g vode ugrije za 1° C, na pr. od 15°—16°. Evo specifične topline još nekih običnijih tjelesa:

Olovo	0,03
Željezo	0,10
Kremen	0,19
Sol	0,21
Mramor	0,22
Staklo	0,20
Slador	0,30
Tekući amonijak	1,23
Kloroform	0,24
Alkohol	0,6

Iz te tabele jasno se razbira, da su specifične topline većine tjelesa mnogo manje, negoli vode, koja je jednaka 1,00. Jedini je amonijak (tekući) premašuje. To svojstvo vode od velika je značenja za regulisanje toplinskih prilika na našoj Zemlji i za regulisanje procesa u živim bićima. Zbog visoke svoje spec. to-

pline može voda upiti u sebe znatnu količinu topline, a da se odveć ne ugrije. Upravo zato zadržavaju oceani na Zemlji gotovo jednoličnu temperaturu; niti se odveć ugrijavaju, niti odveć ohlađuju. Dakako, da kod toga učestvuju još i drugi faktori. No nema sumnje, da oceani zbog toga svog svojstva ublažuju ljetnu vrućinu i zimsku studen na našoj Zemlji. Svakome je poznata razlika između t. zv. kopnene i obalne klime u zemljama, koje drukčije leže jednako udaljene na sjever ili na jug od ekvatora. Mislim da nije potrebno isticati, od kojega je značenja ta pojava za rasprostranjenje života na našoj Zemlji.

Sam čovjek lijep je primjer, od kolike je vrijednosti visoka spec. toplina vode za život. Odrastao čovjek, od 75 kg težine, produkuje svaki dan, ako i ne radi, od prilike 2.400 velikih kalorija topline. Poradi građe tijela, t. j. zbog vode, što se u njemu nalazi, mogla bi ta količina topline podići temperaturu čovječjega tijela za 32° C nad normalu. Kad bi spec. toplina našega tijela bila jednaka spec. toplini drugih tjelesa, bio bi taj broj mnogo veći, dosegao bi 100—150° C. Jasno je, da se u tom slučaju ne bi mogla tako lako regulisati temperatura našega tijela, osobito u vrijeme kad čovjek naporno i živo radi. Temperatura bi se onda znatno digla nad normalu (+36° C) kraj svega gubitka topline u okolinu, a posljedica toga bila bi porazna za životne procese u našem tijelu. Čovjek bi zapao u vrućicu, koja bi ga usmrtila. No voda u našem tijelu ne dopušta toga. Njezina je visoka specifična toplina jedan od regulatora, koji u našem organizmu podržavaju stalnu (konstantnu), relativno nisku temperaturu našega tijela, a to je vrlo znatan uvjet za normalni razvitak životnih procesa.

b) Latentna toplina smrzavanja i isparivanja vode. Tekuća voda može se ohlađivanjem pretvoriti u kruto tijelo, led, a zagrijavanjem opet u plin, vodenu paru. Voda se smrzava kod 0° C. Kod te temperature možemo imati zajedno u jednoj posudi led i tekuću vodu. Pokušaji su pokazali, da za pretvorbu 1 g leda od 0° C u 1 g vode od 0° C treba, ni manje ni više, nego 80 cal. topline, t. j. toliko topline, da bi mogla jednom gramu tekuće vode od 0° C povisiti temperaturu na 80° C. Ta se toplina zove toplina taljenja ili toplina smrza-

vanja vode, jer obrnuto potrebno je opet oduzeti jednom gramu tekuće vode od 0° upravo 80 cal. topline, da se pretvori u led od 0° C. Temperatura, gdje stoje u ravnoteži led i tekuća voda, jeste 0° C, a zove se talište ili ledište vode.

Ravnoteža se ta mijenja privođenjem ili oduzimanjem topline: grijemo li posudu s tekućom vodom i ledom, to će se led taliti, a hladimo li je, to će se tekuća voda smrzavati, ali temperatura smjese ostaće dugo stalna. Ostaće stalna poradi visoke t o p l i n e t a l j e n j a v o d e, kojim svojstvom opet voda znatno nadmašuje mnoga druga tjelesa, kako pokazuju ovi brojevi:

	Latentna toplina taljenja:
Olovo	5,4 kalorija
Bakar	43 „
Živa	2,82 „
Amonijak	108 „
Benzol	30,1 „
Glicerin	42,5 „
Voda	80 „

Upravo zato i jest to svojstvo vode regulator toplinskih, a prema tome i životnih prilika na našoj Zemlji. Na osnovi toga svojstva neće se voda u oceanima tako lako smrznuti. Mi možemo zamisliti, da će doći doba, kad će temperatura našega uzduha spasti već mnogo ispod ništice, ali u oceanima, u kolijevci života, biće još vrlo daleko od toga, da se sva voda smrzne, s obzirom na latentnu toplinu smrzavanja vode. Zato će u oceanima moći još uvijek egzistovati i te kako bujan život. U njima je život postao, u njima će prema tome najposlije i prestati!

Još je od većeg značenja za život t o p l i n a i s p a r i v a n j a vode. Voda vrije kod 100° C, t. j. ona prelazi u vodenu paru. No ugrijemo li na pr. lonac vode do 100°, pa odmaknemo izvor topline, to neće sva voda u loncu, ma da ima 100° C, prijeći u paru. Mi joj moramo još i dalje privoditi, i to dosta veliku količinu topline. Tačni su pokušaji opet pokazali, da za pretvorbu 1 g tekuće vode od 100° C u 1 g vodene pare od 100° treba, ni manje ni više, nego 536 cal. topline. To je velik i znatan broj, a zove se l a t e n t n a t o p l i n a i s p a r i v a n j a vode. Njime nadmašuje voda mnogo sva poznata tjelesa, kako nam to donekle prikazuju ovi brojevi:

	Latentna toplina isparivanja:
Živa	62 kalorije
Sumpor	362 „
Amonijak	295 „
Ugljični dvokis	72,2 „
Alkohol	236,5 „
Kloroform	67 „
Etar	90,4 „
Benzol	109 „
Voda	536 „

Iz toga izlazi, da se upravo golema količina sunčane topline troši za isparivanje vode. Meteorolozi računaju, da isparivanje oceana na ekvatoru iznosi na godinu otprilike 2,3 m vode, a to znači više nego 1.000,,000.000,000.000 kalorija topline na svaki km² morske površine. Taj silni potrošak topline pridonosi znatno za ublaženje tropske klime. No nije samo to. Vodena se para diže u atmosferu, a uzdušne je struje raznose na daleko i široko spram oba zemaljska pola. Vodena se para obara kao kiša opet na Zemlju, da je orosi i namakne vode žednom bilju; ali ni latentna toplina, potrošena kod isparivanja oceana, nije propala, jer upravo onoliko, koliko se potrošilo topline za pretvaranje tekuće vode u paru, oslobađa se opet, kad se vodena para obori na Zemlju kao tekućina. Nema dakle sumnje, da je voda po svojoj specifičnoj toplini i po svojoj latentnoj toplini isparivanja onaj moćni regulator, koji diriguje struje vode i vjetrova na našoj Zemlji i tako uvjetuje klimatske prilike na njoj, prikladne za život. Nijedna druga tekućina ne bi mogla kod isparivanja vezati toliko topline, a nijedna druga para toliko topline osloboditi kod prijelaza iz parnoga stanja u tekuće. U tom pogledu zauzima voda posebno mjesto, a posljedice toga upravo su neprocjenjive za život na našoj Zemlji.

c) R a s t e z a n j e v o d e p r i j e s m r z a v a l i š t a. Svakome je poznato, da se pod 1 g razumijeva težina vode od 1 ccm

kod +4° C. Zašto upravo kod +4° C? Zato, jer voda, za razliku od skoro svih drugih tjelesa, pokazuje abnormalno rastezanje promjenom temperature. Sva druga tjelesa povećavaju svoj volum (na pr. željezna kugla) zagrijavanjem, a obrnuto se ohlađivanjem stežu. Voda nasuprot zauzima kod +4° C najveću gustoću, t. j. kubični cm vode od +4° C je teži, nego ccm vode od 2° C ili od 10° C. I to kod temperature:

	Gustoća vode:
0°	0,99987
2°	0,99997
4°	1,00000
10°	0,99973
50°	0,98813
100°	0,95934

Iz toga izlazi, da je led lakši od tekuće vode. Taj je fakat za život na Zemlji od osobite vrijednosti. Kad bi kod vode vladale normalne prilike, t. j. kad bi led bio gušći, t. j. teži od vode, to bi on padao na dno, a ne bi ostao na njenoj površini, gdje je i postao. Pokušajem možemo se uvjeriti, da se takav led, nad kojim leži deblji sloj vode, ne može tako lako rastopiti. Može se voda na površini ugrijati i do vrelišta, a da se on i ne počne topiti. Posljedice, koje bi odatle nastale, lako je razbrati; kad bi led u prirodi padao na dno vodâ, rasla bi njegova količina od zime do zime sve većma, jer mu ne bi moglo nauditi ni vruće ljeto. Napokon bi se skoro sva voda na površini Zemlje pretvorila u led, a to jamačno ne bi bilo od koristi životu na Zemlji. No zbog rastezanja vode prije negoli se smrzne, ostaje led zimi, kao lakše tijelo na površini tekuće vode, a tople proljetne sunčane zrake odmah padaju na nj i počinju ga smjelo i brzo pretvarati u tekućinu.

d) V o d a k a o o t a p a l o. Po svojoj sposobnosti za otapanje drugih tvari, voda je nesavladiva gospodarica na našoj Zemlji. Nijedno drugo tijelo nije joj u tome niti izdaleka doraslo. Tom svojom sposobnosti gradi ona i razgrađuje kamene hridine, gore i doline, i tako stvara od najstarijih vremena dodanas po-

vršinu zemaljske kore. Neptunizam (Neptun, bog mora!) održao je u geološkoj nauci pobjedu nad plutonizmom (Pluto, bog podzemlja, vulkana!) M u r r a y je izračunao, da sve rijeke zajedno na Zemlji nose na godinu sa sobom 6.500 kubičnih milja različnih tvari, a od toga je potpuno otopljeno u vodi skoro 5„000.000,000.000 kg minerala. Oceani nose sa sobom 3„„500.000„000.000,000.000 kg otopljene samo kuhinjske soli (NaCl). Činjenica, da se u morskoj vodi nalaze otopljeni ovi elementi i njihovi spojevi: vodik, kisik, dušik, ugljik, klor, natrij, magnezij, sumpor, fosfor, nadalje u manjim količinama arsen, cezij, zlato, silicij, rubidij, barij, olovo, bor, fluor, željezo, jod, brom, kalij, kobalt, bakar, mangan, nikalj, cinak, aluminij, kalcij, stroncij i vanadij govori nam jasno, kako je svestrana snaga otapanja vode. Zato se i kaže, da se u vodi otapaju sva tjelesa, samo to zavisi od omjera; neizmjerna masa vode otapa i samo zlato, pa je izračunano, da se u svim oceanima naše Zemlje nalazi gotovo na tisuće tona rastopljena zlata.

Nema zato sumnje, da je i za organizme i za procese u njima snaga otapanja vode od osobita značenja. Organizmi nijesu drugo nego — kako veli B e c h o l d — posuda napunjena vodenom otopinom, u kojoj se nalaze raspršani različni koloidi. Što su to koloidi i kakvu ulogu vrše u živim bićima upoznaćemo poslije. Zasad ćemo istaći samo to, da se u čovječjoj mokraći nalaze otopljena ova tjelesa: mokraćevina, mokraćna kiselina, kreatin, kreatinin, ksantin, guanin, hipoksantin, adenin, paraksantin, heteroksantin, episarkin, oksalna kiselina, alantoin, hipurna kiselina, benzojeva kiselina, fenol-sumporna kiselina, skatoksil-sumporna kiselina, homogentizinska kiselina, urobilin, urohrom, uroeritrin, glukoza, levuloza, laktoza, spojevi glukuronske kiseline, glicin, alanin, leucin, tirozin, druge aminokiseline, razni encimi, putrescin, kadaverin i još mnogi drugi organski spojevi, zatim kloridi, bromidi, jodidi, fosfati i sulfati, amonijak, kalij, natrij, kalcij, magnezij, željezo, ugljični dioksid, dušik, argon itd. Budući da se u mokraći nalaze samo tjelesa, koja su putovala našim tijelom po krvi, to nam šarenilo navedenih imena govori, u jednu ruku, da očito jedino voda može, kao univerzalno otapalo, sastavljati našu krv i druge naše tjelesne sokove, a u drugu ruku, nagoviješta nam to šarenilo

imena, kako treba da budu mnogostrani životni procesi u našem tijelu, kad se iz njega, iz njegove krvi, mogu izlučiti navedene tvari.

e) Sposobnost ionizovanja. Jedna je pojava kod vodenih otopina osobito znatna. Ima tjelesa, koja otopljena u vodi provode galvansku struju. Nazvana su elektroliti, za razliku od onih tjelesa, koja se u vodi otapaju, ali njihove vodene otopine ne provode galvansku struju. Tako su na pr. soli, kiseline i baze elektroliti, a organski spojevi, kao slador, mokraćevina, jesu neelektroliti.

Sama, sasvim čista voda ne provodi zamjetljivije galvansku struju. Ne provode je ni sami elektroliti u krutu stanju.

Voda drobi tek kod akta otapanja kiseline, baze i soli na elektricitetom nabijene čestice, nazvane ionti! Time uvjetuje, dakako, najrazličitije kemijske promjene između tjelesa, koja su u njoj otopljena, kad ih izmiješamo. Te kemijske promjene ne bi se drukčije pojavile! Zato su već alkemisti rekli: corpora non agunt nisi soluta! Kao solvens, kao otapalo, zauzimala je voda odvajkad najodličnije mjesto.

Ta sposobnost vode, kojom ona znatno natkriljuje sve druge tekućine i o kojoj smo svestrano govorili u prvoj našoj knjizi, naročito u teorijskom dijelu, ima znamenitu ulogu u procesima, koji se zbivaju u živim bićima. Poslije ćemo imati prilike, da se o tom uvjerimo!

f) Dielektrična konstanta vode. Fizički su kemičari, naročito Nernst i Thomson istakli, da između sposobnosti ionizovanja neke tekućine kao otapala i njezine dielektrične konstante opstoji izvjestan odnos. I to, što je veća dielektrična konstanta nekoga medija, to je slabije međusobno privlačenje protivno nabijenih čestica, koje se nalaze u tom mediju. Pod dielektričnom konstantom razumijevamo naime odnos između privlačivosti pozitivnih i negativnih čestica u vakuumu i u nekom mediju. Dakle:

$$DC = \frac{k}{k_1}$$

Dielektričnu konstantu (DC) možemo za pojedina otapala brojevima označiti. Evo nekoliko takvih brojeva:

	DC
Voda	80
Drvna žesta	33
Obična žesta	25
Aceton	17
Etar	4,5
Benzol	2,2

Iz tih brojeva razbiramo, da voda nadmašuje svojom dielektričnom konstantom najobičnija otapala. I to je njezino svojstvo od značenja za ulogu, što je voda ima u organizmima, pa su zato moderni fiziolozi i patolozi navratili posebnu pažnju određenju dielektrične konstante u tjelesnim tekućinama i tkivima.

g) Napetost površine vode. Voda, kao i sve tekućine, karakterizovana je i time, da njene čestice nastoje zauzeti što manju površinu. One se skupljaju u kapljice, u čestice kuglasta oblika, jer u kuglastom obliku tijelo reprezentuje najmanju površinu. Velimo, da kod tekućina utječe na površinu sila, koja nastoji tu površinu smanjiti: nazvali su je napetost površine.

Napetost površine može se mjeriti, pa se opet pokazalo, da voda i u tom svojstvu natkriljuje gotovo sva tjelesa. Evo na pr. napetosti površine za:

Vodu	75
Amonijak	41,8
Alkohol	22
Glicerin	65
Kloroform	25
Živu	436

Jedino živa nadmašuje znatno vodu svojom napetošću površine.

Dizanje tekućina u vrlo uskim, t. zv. kapilarnim cjevčicama, jeste jedna od najzanimljivijih posljedica napetosti površine tekućina. Upravo poradi velike napetosti površine uspinje se voda lako u porozne stijene, u bugačicu, u rahlo tlo itd. Očito je i to vrlo znatan faktor za život na Zemlji, naročito za život i rastenje bilja, koje iz tla upija vodu i u vodi otopljene hranljive tvari.

Također i neka druga svojstva vodenih otopina dovode se u vezu s promjenama napetosti površine. Pokazalo se, da su i ta svojstva od vrijednosti za životne procese pa se u najnovije vrijeme fiziolozi svestrano bave njima.

Da završimo! Sve u svemu držimo i ovo, što je ukratko naprijed izneseno o vodi, dovoljno je i svakoga će uvjeriti, da nije tek fraza i produkat bolesne fantazije, kad se govori o vodi, kao izvoru, roditeljici i podržavateljici života. Što više, i najviši stupanj života, čovječji duševni život, nalazio je i nalazi u prirodnim manifestacijama vode okrepe, utjehe i poticaja za veličanstvene svoje tvorevine.

2. ANORGANSKE SOLI U ŽIVIM BIĆIMA. Kovinski sastavni dijelovi anorganskih soli u živim bićima jesu alkalijske kovine litij, natrij, kalij i amonij, zatim alkalijske zemlje kalcij i magnezij, a od ostalih kovina još naročito željezo. Nekovinski sastavni dijelovi anorganskih soli jesu fosfor, sumpor, halogeni elementi, ugljik i silicij. Iz tih nekovinskih i kovinskih dijelova izgrađene su soli, koje se nalaze u organizmima, bilo kao kruti sastavni dijelovi, na pr. u skeletu, bilo kao vodene otopine, koje cirkulišu tjelesnim tekućinama u živim bićima.

Fiziološka kemija nastoji da najprije uglavi u izvjesnom organizmu, dotično u nekom njegovu organu ili tkivu totalnu količinu anorganskih sastojina, a onda da dobije sliku o obliku, u kojem se te anorganske sastojine nalaze za vrijeme života u tom organizmu. Kod toga, dakako, potrebno je zbog analize razoriti organizam i to ponajvećma tako, da ga spaljivanjem pretvorimo u pepeo. Zato je običaj anorganske tvari nekoga organizma i organskoga tkiva nazivati njegovim p e p e l o m. Sama analiza teče tako, da ponajprije odredimo t. zv. s u h u

t v a r, t. j. iz organizovanoga materijala, što ga podvrgavamo kemijskoj analizi, istjeramo potpuno svu vodu. Suha tvar nam onda sadrži anorganske, ali i organske sastojine dotičnoga organizma ili tkiva. Dalje idemo tako, da organske sastojine polakim spaljivanjem izgore, a anorganske će prijeći u pepeo.

Tako je na pr. naša krv tekuće staničje ili tkivo. U tom tekućem tkivu razlikujemo: 1. krvne stanice ili ćelije, 2. međustaničnu tekućinu. Krvne su stanice crvena i bijela krvna tjelešca (eritrociti i leukociti), a intercelulska se tekućina naziva obično krvna plazma. Njemački fiziolog B u n g e navodi u svojem udžbeniku fiziologije čovjeka ovaj sastav krvi 25-godišnjega muškarca:

1.000 g krvi

513,02 g i 486,98 g

krvnih stanica krvne plazme.

Od toga je:		Od toga je:	
Voda	349,69 g	Voda	439,02 g
Suha tvar (kod 120° C)	163,33 g	Suha tvar (kod 120° C)	47,96 g
Od suhe tvari jesu:		**Od suhe tvari jesu:**	
Organski spojevi	159,59 g	Org. spoj. (fibrin itd.)	43,83 g
Anorganski spojevi	3,74 g	Anorganski spojevi	4,13 g

Tako smo dobili generalni pregled kvantitativnih prilika u našoj krvi. Dalje je potrebno saznati, koji su to anorganski spojevi. Prije je bio običaj, da je analitski kemičar proračunao rezultate svoje analize tako, da je samovoljno iskombinovao stabilne spojeve u obliku anorganskih soli ili anorganskih oksida i onda na njih podijelio n a đ e n e k o l i č i n e za pojedine sastavne elemente. Tako ćemo na pr. naći zabilježeno u takvim analitskim podacima pače i za jednu tekućinu iz čovječjega tijela — koja je drukčije normalno bistra i prozirna vodena otopina, a to je čovječji urin — da u količini od svakoga dana sadržava ove količine anorganskih spojeva (količina mokraće od jednoga dana iznosi 1.500 g!):

H_2O	1440	g
NaCl	16,5	„
K_2O	2,5	„
Na_2O	5,0	„
CaO	0,25	„
MgO	0,30	„
Fe_2O_3	0,005	„
P_2O_5	2,5	„
SO_3	2,5	„
SiO_2	0,45	„
NH_3	0,65	„

To je stariji način prikazivanja analize anorganskih sastojina u biokemijskim objektima. U njima se naime ne nalaze anorganski spojevi u onom obliku, kako ih analiza navodi, nego u ponajviše slučajeva anorganske su soli otopljene u vodi, pa je zato najpravilnije, da u analizi iskazujemo količinu iona kao komponenata nazočnih anorganskih soli. Tako na pr. Stadelmann iskazuje srednje vrijednosti anorganskih soli u mokraći od svakoga dana ovako u gramima:

$Na^{\cdot}$	5,4780	g
$K^{\cdot}$	2,583	„
$NH_4^{\cdot}$	0,6329	„
$Ca^{\cdot\cdot}$	0,0405	„
$Mg^{\cdot\cdot}$	0,0880	„
Cl'	9,8491	„
SO_4''	2,7788	„
PO_4'''	4,0586	„

Ovaj način iskazivanja anorganskih biokemijskih analiza mnogo je pravilniji zato, što se u organizmima nalaze razrijeđene vodene otopine anorganskih soli, koje su u tim otopinama jamačno skoro potpuno disocirane u svoje ionte. Kako se ovakve analize vrše, t. j. kako se što tačnije odre-

duje u nekom organizmu ili njegovu tkivu voda, suhi preostatak, pepeo i sastojine pepela, upoznajemo u analitskoj kemiji radom u laboratoriju, pa su mnoge takve metode prikazane u trećoj knjizi naše Kemije, u kojoj je obrađena i kemijska analiza mokraće.

Nekada se pripisivala anorganskim sastojinama organizama sporedna vrijednost. Relativno rano opaženo je značenje anorganskih hranljivih tvari za rastenje i razvitak kulturnoga bilja. No već je Liebig sredinom prošloga stoljeća istakao, da i životinjski i čovječji organizam treba u svojoj hrani mineralne sastojine, koje nijesu od značenja samo za izgradnju krutih sastavnih dijelova čovječjega i životinjskog organizma, kao što su na pr. kosti, nego da anorganske soli imaju ulogu i u mnogim procesima našega organizma, pa zato su od značenja, na pr. kod probave organske hrane, kod funkcionisanja pojedinih žlijezda itd. Danas se uloga anorganskih soli u organizmu, naročito aplikacijom fizičke kemije na fiziologiju i patologiju svestrano proučava, pa jasno izlazi na vidjelo, da su anorganske soli prijeko potrebne komponente u građi svake stanice i da bez njih ona ne može živjeti, niti vršiti svoje funkcije. Jednako onako, kao što ne može ni bez izvjesnoga organskoga materijala vršiti svoje funkcije! Zato su voda i anorganske soli u današnje dane s biokemijskoga stajališta predmet vrlo živoga istraživanja, i to s razloga, što još danas niti izdaleka nije značenje njihovo za organizme potpuno dokučeno i objašnjeno. Zato ćemo se i mi tek ukratko pozabaviti najznatnijim anorganskim komponentama našega tijela i to ovim redom:

a) ALKALIJSKE KOVINE I HALOGENI ELEMENTI. Kako već znamo, od alkalijskih kovina raširene su u organizmima soli litija, natrija, kalija i amonija. Što se tiče litijevih soli, to se one nalaze u biljnim i životinjskim organizmima u minimalnim količinama. U najvećim količinama zastupane su natrijeve i kalijeve soli, i to, većma u životinjama natrijeve, a u bilju kalijeve. Fiziolozi su izračunali odnos između natrijeva oksida (Na_2O) i kalijeva oksida (K_2O), pa su našli da na jedan ekvivalenat natrijeva oksida

dolazi niže navedena količina ekvivalenata kalijeva oksida, i to:

u goveđoj krvi	0,07
u goveđem mesu	4
u cijelom organizmu jednoga sisavca	0,7—1,3
u pšenici	12—23
u krumpiru	31—42
u djetelini	99
u jabukama	100

To će reći, da na pr. u jabukama ima 100 puta više kalija, negoli natrija. Jednako je tako s obzirom na količinu kalija i natrija i u kukcima. U njima, kao i u bilju, ima više kalija, negoli natrija.

Kao jedan od glavnih razloga, zašto bilje u sebi sadržava, u običnim prilikama, više kalija, negoli natrija, jeste jamačno u tome, što tlo po svom fizičko kemijskom svojstvu adsorbuje na sebe u vodi topljive kalijeve soli, a natrijeve propušta. Zato voda neprestano ispire iz tla natrijeve soli, potocima i rijekama nosi ih u more, pa se tako i nakupila vanredno velika količina natrija u moru u obliku natrijeva klorida, dok je kalij većma zaostao u tlu.

Životinjski organizmi, koji žive u moru, i kojima je podrijetlo u moru, sadržavaju u sebi relativno dosta veliku količinu kuhinjske soli. B u n g e je pače pokušao razložiti, da su sisavci, a prema tome i čovjek, poradi morske soli (NaCl) organizmi, koji potječu iz mora. To svoje razlaganje osniva on i na tome, što je analizom konstatovao, da na pr. goveđi embrij ima u sebi više kuhinjske soli, negoli odraslo tele. To pokazuje ova njegova tabela, u kojoj se nalaze brojevi, koliko dolazi natrija i klora na 100 g suhe tvari hrskavice i to:

	natrij	klor
Goveđi embrij 1,5 kg težak	4,128	1,457
Goveđi embrij 5,5 kg težak	3,914	1,415
Goveđi embrij 30,5 kg težak	3,398	1,151
Tele 14 dana staro	3,245	0,757
Tele 10 sedmica staro	2,604	0.686

Iz toga razbiramo, da s rastenjem i razvitkom jednoga sisavca količina kuhinjske soli pada, dok napokon ne dođe na konstantnu razinu. Ako je ontogenija kratka rekapitulacija filogenije, sisavci u svom početku i po količini soli dosežu morske organizme.

Prema dosadašnjim istraživanjima, natrijeve i kalijeve soli od prijeke su potrebe za svaku živu stanicu. Drži se, da crvena krvna tjelešca kod nekih životinja nemaju u sebi kalija. No kalijeve soli nalaze se u serumu, a crvena krvna tjelešca neprestano izmjenjuju svoje sastojine, u prvom redu, što se vode i anorganskih soli tiče, kroz medij, u kojem se nalaze, t. j. kroz serum.

Natrij i kalij nalaze se u organizmima u obliku molekula soli, najobičnije u obliku klorida. Poradi toga što se te soli nalaze obično u razrijeđenoj solnoj otopini one su disocirane na svoje ionte. Kad govorimo u fiziologiji o utjecaju izvjesnih anorganskih soli u organizmu, najbolje je, da imamo pred očima slobodne njihove ionte. No kod toga treba računati i s time, da mogu stupiti u akciju i cijele molekule, t. j. da kod toga ne mora uvijek natrij i kalij biti vezan za klor, nego može biti vezan i za anionte drugih kiselina u organizmima, a to su u prvom redu fosforna ($—PO_4$), sumporna ($—SO_4$) i ugljična kiselina ($—CO_3$). Povrh toga ističu fiziolozi u novije vrijeme, da natrij i kalij, bilo sami, bilo u obliku svojih soli, mogu biti vezani, bilo kemijski, bilo samo kao adsorpcioni spojevi, i za organski materijal u organizmima. Tako na pr. u našem i životinjskom organizmu u prvom redu za proteine, koji su, u jednu ruku, u kemijskom pogledu slabe kiseline, a u drugu ruku, tipski koloidi, dakle materijal, podesan za stvaranje adsorpcionih spojeva.

Natrijeve i kalijeve soli primaju organizmi u sebe u običnoj svojoj hrani i piću. Kod toga je već davno konstatovano, da neke životinje, a jednako tako i ljudi osjećaju potrebu za relativno dosta velikom količinom kuhinjske soli (NaCl), pa im se zato daje kuhinjska sol kao dodatak običnoj hrani. Zato su se fiziolozi pozabavili pitanjem kuhinjske soli kao hrane. Kuhinjska sol, kao i ostale anorganske soli, u našem organizmu kemijski se ne mijenja, nego ulazi i izlazi

iz organizma u nepromijenjenom anorganskom obliku (NaCl). Ispitivanjem količine soli u našim tkivima i stanicama našlo se, da je u našem organizmu, a i u drugim životinjskim organizmima odnos između kalijevih i natrijevih soli konstantan. Zato je nastalo pitanje, zašto neke životinje i ljudi moraju unositi u svoje tijelo nove i dosta velike količine kuhinjske soli. Tim se pitanjem bavio fiziolog B u n g e, pa je iznio s obzirom na to općenite činjenice i pokušao stvoriti sliku o tome, zašto naš organizam izlučuje iz sebe svaki dan znatnu količinu kuhinjske soli. U tu svrhu pravio je izvjesne pokušaje i na sebi samom.

B u n g e ističe, da je glavni razlog potrebi dodavanja kuhinjske soli našoj hrani prisustvo kalijevih soli u hrani. Kako u bilju ima više kalijevih soli, negoli u životinjama, to herbivorne životinje i ljudi, koji se pretežno hrane biljnom hranom, trebaju da posežu većma za kuhinjskom soli, negoli mesom hranjene životinje. Tako pak zaista i jeste. Izračunamo li na pr. na glavu potrošak kuhinjske soli u velikim gradovima i na selu, to je taj potrošak na selu 3—4 puta veći od onoga u gradu. Jamačno zato — kako misli B u n g e — što se građani više hrane mesnom hranom, negoli seljaci. Ta pojava ukazuje se i kod divljih plemena. Sibirska plemena, koja se hrane samo mesnom hranom, osjećaju pače gađenje spram kuhinjske soli, dok na pr. afrička plemena, koja se hrane samo biljnom hranom, kako navode putopisci, ližu s užitkom komad soli poput djece, što liže komad sladora. Sam B u n g e eksperimentovao je na sebi tako, da je uzimao svaki dan u tri obroka kalijevih soli, pa je našao, da 18 g kalijevih soli proračunano kao kalijev oksid, oduzmu čovječjem tijelu 6 g kuhinjske soli, koja se izluči u mokraći. Normalna količina kuhinjske soli u mokraći iznosi okruglo 15 g. Kod B u n g e o v a pokušaja digla se ta količina iznad 20 g.

B u n g e je držao, da kalij zato istiskuje iz našeg tijela natrij, što ima veću afinitetu spram klora. S biljnom hranom dolaze u naše tijelo kalijeve soli s organskim kiselinama, koje procesima oksidacije sagorijevaju na potašu (K_2CO_3). Kalij iz potaše — tako je mislio B u n g e — oduzima kuhinjskoj soli klor, pa zato ne preostaje natriju iz kuhinjske soli drugo,

nego da prijede u spoj s ugljičnom kiselinom. Tako bi nastali u našem tijelu kalijev klorid (KCl) i natrijev karbonat (Na_2CO_3). Budući da jedan i drugi taj anorganski spoj u iole većoj količini nijesu normalna sastojina naših tjelesnih tekućina i tkiva, to ih bubrezi izlučuju iz našega tijela. Zato kod biljne hrane treba uzimati uvijek nove količine kuhinjske soli, da se podržava ravnoteža; normalno mora biti u našoj krvi oko 1% kuhinjske soli.

Ova B u n g e o v a konstatacija ne računa s rezultatima fizičke kemije o razrijedenim vodenim otopinama. Prema tim rezultatima kalijeve se i natrijeve soli nalaze u našoj krvi i u našim stanicama kao i u tkivima disocirane na svoje ionte i poradi toga uopće ne dolazi do onakve kemijske izmjene, kakvu je iskonstruisao B u n g e. U novije vrijeme drži se, da potiskivanje natrija iz našeg tijela kalijem zavisi od različite adsorpcije natrijevih i kalijevih soli za organski koloidski materijal u našim stanicama i tkivima. Ta bi konstatacija bila analogna naprijed navedenoj činjenici, da i koloidi kulturnoga tla adsorbuju kalijeve u vodi topljive soli, a propuštaju natrijeve.

Među alkalijske ionte valja ubrojiti i a m o n i j e v e i o n t e, štono cirkulišu zajedno s tjelesnim tekućinama u organizmima, pa tako i u našem tijelu. U jednu ruku, ti ionti potječu iz malenih količina amonijevih soli, što se nalaze u našoj hrani, a u drugu ruku, dušikovi organski spojevi, u prvom redu proteini i njihove komponente aminokiseline, disimilacijom u organizmima izlučuju svoj dušik kao amonijak. Kod hidrolize proteina nastaje već malena količina amonijaka, a hidrolizom nastale aminokiseline dijelom izlučuju svoj dušik kao amonijak, koji u organima našega tijela, u prvom redu u jetrima, prelazi s ugljičnom kiselinom također u karbamid, koji se kao prost dušikov organski spoj obilno izlučuje u mokraći.

Kako nam je iz organske kemije poznato, karbamid se lako raspada u ugljičnu kiselinu i amonijak. To raspadanje nazivaju obično amonijačnim vrenjem. Do takvoga vrenja može doći i u organizmu i to na pr. u patološkim slučajevima u mokraćnom mjehuru. Zato u takvim slučajevima ima u

organizmu relativno dosta velika količina amonijaka. Drukčije je njegova količina u normalnim tjelesnim tekućinama i tkivima relativno malena, a uloga, što je taj amonijak vrši, dosta je slabo proučena. Nama je poznato, da je vodena otopina amonijaka slaba baza, pa zato jamačno i amonijak u našim tjelesnim tekućinama i tkivima ima određenu ulogu kod regulacije kemijske reakcije tih tekućina. Interesantno je, da kod hiperaciditete tjelesnih tekućina paralelno raste i količina amonijaka, kao da organizam hoće, da s tim amonijakom neutralizuje u abnormalnoj količini produkovane slobodne kiseline. O tom se govori i u našoj kemijskoj analizi mokraće!

Od halogenih elemenata najrašireniji je u organizmima, dakako, klor. U našem organizmu na pr. nalazi se on nejednako podijeljen na pojedine organe i na pojedina tkiva, a računa se, da odrastao čovjek sadrži u cijelome tijelu osječno 0,13% klora. Relativno malo klora nalazi se u našim mišićima. Tamo dolazi na 100 g mišićne tvari samo 61 mg klora. U plućima je na pr. ta količina znatno veća. Ondje dolazi na 100 g plućne materije 260 mg klora.

Fiziolozi i patolozi navraćaju znatnu pažnju jodu u našem organizmu. On nije također podjednako podijeljen u pojedinim našim organima i tkivima. Da to podjeljenje razberemo, navešćemo tabelu, u kojoj je naznačeno, koliko se stotinka miligrama joda nalazi kod čovjeka na 100 g materije nekoga organa ili nekoga tkiva:

Žlijezda štitnjača	976,9	stotinka mg
Limfna žlijezda	60,0	„ „
Prostata	68,9	„ „
Ovarij	61,0	„ „
Pankreas	43,1	„ „
Jetra	121,4	„ „
Pluća	32,0	„ „
Bubrezi	105,3	„ „
Želudac	98,9	„ „
Mozak	20,0	„ „
Koža i kosa	88,0—84,4	„ „
Nokti	80,0	„ „

Kako iz ove tabele razbiramo, najviše joda ima u našem tijelu žlijezda štitnjača (Glandula thyreoidea), pa je u njoj jod u našem tijelu najprije i otkriven. Interesantno je, da ima joda i u mikroorganizmima, pa se drži na pr., da uzduh u velikim gradovima sadrži izvjesnu količinu joda, upravo zato, što u tom uzduhu ima mnogo više mikroorganizama, negoli u uzduhu alpskih krajeva. Općenito je poznato i to, da se patološka pojava, što je nazivamo guša, dovodi u vezu s nedostajanjem joda u čovječjem organizmu, koji nedostatak nastaje poglavito odatle, što se ljudi u gorskim krajevima hrane gorskom soli, a ne morskom, a i drukčije u okolini nema dovoljno joda.

Još ćemo spomenuti, da se u organizmima nalazi i malena količina halogenoga elementa fluora. Njega su našli poglavito u zubnoj caklini, ali ga ima i u tekućim tkivima, pa se na pr. u tri litre goveđe krvi može prisustvo fluora kvalitativno dokazati. Tako smo u kratkim potezima upoznali rašireniе alkalijskih kovina i halogenih elemenata u živim bićima.

b) ALKALIJSKE ZEMLJE (Ca i Mg), FOSFORNA I UGLJIČNA KISELINA. Kalcij i magnezij vezani su najvećim dijelom i u anorganskoj prirodi za ugljičnu i fosfornu kiselinu. Zato ćemo promotriti nastupanje tih dviju kovina i u organizmima, uglavnom u vezi s ugljičnom i fosfornom kiselinom.

Najveći dio kalcija i fosforne kiseline nalazi se u našem tijelu, kao neutralni kalcijev fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$], u kostima. No kod toga valja imati na umu, da se i kalcij i fosforna kiselina nalaze osim toga u našim tkivima i stanicama i kao slobodni ionti ($Ca^{\cdot\cdot}$ i $PO_4^{'''}$), a i vezani — u prvom redu, što se tiče fosforne kiseline — za organske spojeve, kao što su na pr. fosfatidi i nukleinska kiselina, o kojima ćemo govoriti poslije. Sva dosadašnja istraživanja o ulozi kalcija i fosforne kiseline u organizmima iznose na vidjelo, da su to vrlo istaknute komponente živih bića i da zbog toga normalne funkcije, kao i normalno rastenje i razvitak organizama, u mnogome zavise od kalcija i fosforne kiseline.

Kako smo rekli, kalcijev fosfat izgrađuje naše kosti. Nekada se držalo, da se u našim kostima nalazi prost neutralan kalcijev fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$], u kojem ima i nešto magnezijeva fosfata [$Mg_3(PO_4)_2$]. No svestranija istraživanja pokazala su, da u kostima pored fosforne kiseline ima još i ugljične kiseline, a od nekovina također klora i fluora. Dalje, da se u njima ne nalazi od kovinskih elemenata jedino kalcij i magnezij, nego da ima u njima i natrija i kalija. Dakako, da kalcij među svim kovinskim sastojinama u kostima zauzima najveću količinu! Prema Gassmannu čini se, da se kalcij nalazi u kostima u kompleksnom spoju, kojemu dajemo ovakvu strukturnu formulu:

$$\left[Ca\left(\begin{matrix}OPO_3.Ca\\ Ca\\ OPO_3.Ca\end{matrix}\right)3\right]CO_3 + x\,H_2O$$

Kako iz te formule razbiramo, kalcij je vezan za fosfornu i za ugljičnu kiselinu.

Kalcij i fosforna kiselina, kao sastojine naše hrane, također su navratile na sebe izvjesnu pažnju, i to s razloga, što se javljaju u čovječjem organizmu patološke pojave, za koje se drži, da su eventualno u vezi s nedostatkom kalcija i fosforne kiseline u našoj hrani. To su prvom redu nedostaci u razvitku kostiju, poznati pod imenom rahitis i osteomalacija. Poredimo li anorganski kemijski sastav normalne i rahitične kosti, to ćemo dobiti ovu sliku:

	normalna kost:	rahitična kost:
Gubitak žarenjem (H_2O)	37,04%	42,53%
K	0,30%	0,31%
Na	0,60%	0,73%
Ca	24,48%	21,61%
Mg	0,10%	0,74%
PO_4	33,79%	30,54%
CO_3	3,20%	2,90%
Cl	0,39%	3,45%

Kako iz ovih analitskih podataka razbiramo, rahitična kost sadržaje u sebi više vode od normalne kosti, a manje kalcija i fosforne kiseline od normalne kosti. Nema sumnje,

da kod izgrađivanja kosti u našem tijelu imaju određenu ulogu kalcij i fosforna kiselina, i to toliko većma, što kosti i u odrasla čovjeka nijesu mrtve, nego se neprestano troše i opet izgrađuju. No kako fiziološka istraživanja pokazuju, za normalan razvitak kostiju potreban je još čitav niz znatnih faktora, osim anorganskoga materijala, koji je uglavnom sastavljen od kalcija i fosforne kiseline.

Kalcij se javlja u živim bićima i u obliku slobodnih ionata ($Ca^{\cdot\cdot}$). Drži se, da su ti ionti normalna sastojina svake žive stanice i da su zato funkcije naših tkiva i organa u izvjesnoj zavisnosti od kalcijevih ionata. To se zaista može i pokazati, pa je poznat onaj pokušaj, kod kojega se već smireno srce žabe može ponovo oživjeti, ako se tekućini, koja se protiskava kroz srce, doda nešto malo kalcijevih ionata. I kod drugih nekih fizioloških pojava, kao što je grušanje krvi, zatim utjecanje izvjesnih fermenata kod probave, fagocitna sposobnost bijelih krvnih tjelešaca, dalo se pokazati, da te pojave stoje u vezi s kalcijevim iontima. Zato moderna fiziologija navraća naročitu pažnju fiziološkim pojavama u vezi s utjecajem kalcijevih soli. Još ćemo spomenuti s kemijskog stajališta interesantnu činjenicu, da se uloga kalcijevih ionata ne da supstituisati njima drukčije sasvim srodnim stroncijevim iontima ($Sr^{\cdot\cdot}$), pa zato govorimo o specifičnom biokemijskom utjecaju kalcija.

Fosforna kiselina — kako smo već rekli — ne nalazi se u organizmima jedino u društvu s kalcijem. U našoj krvi na pr. vrše znatnu ulogu alkalijski fosfati, kao regulatori njezine kemijske reakcije. Razlog tome nama je poznat i on jeste u tom, što neutralni alkalijski fosfati reaguju bazično, primarni fosfati slabo kiselo, a sekundarni gotovo neutralno.

No nada sve znatna je fosforna kiselina kao komponenta organskih biokemijski istaknutih spojeva i to zato, što upravo izvjesni spojevi, koji imaju u sebi fosforne kiseline, a to je skupina fosfornih lipoida i zatim nukleoproteida, izgrađuju vrlo znatne sastavne dijelove živih bića. Tako se fosforni lipoidi (lecitini i kefalini) nalaze u relativno dosta velikoj količini u živčanom tkivu, a nukleoproteidi, u kojima se nalazi nukleinska kiselina, kao komponenta, a u njoj fosforna kiselina, jesu osobito zastupani u nukleusima (jezgrama) biljnih

i životinjskih stanica. Imajući u vidu vanredno istaknutu ulogu za život i razvitak stanica, što pripada njihovim staničnim zrncima ili nukleusima jasno je, da i fosforna kiselina vrši kod toga znatan biokemijski proces.

Magnezij je uglavnom pratilac kalcija. Pogledamo li dosad navedene neke naše analitske podatke, to razbiramo, da je magnezij u tjelesnim tekućinama i tkivima zastupan uvijek u manjoj količini od kalcija. Fiziološki pokušaji, u prvom redu u području biljne fiziologije, iznose na vidjelo, da je magnezij prijeko potreban za normalan rad i razvitak organizama. To izlazi osobito iz spoznaje, da je magnezij normalna, a kako se drži i bitna sastojina klorofilnoga zelenila. Budući da bez toga zelenila nema asimilacije ugljičnog dioksida i vode u bilju, držimo, da bez magnezija ne bi bilo života na našoj Zemlji.

O kemijskom sastavu klorofilnoga zelenila biće govora poslije. Zasada ćemo samo istaći to, da se magnezij odlikuje fotokemijskom aktivnošću, pa odatle zaključujemo, da to njegovo svojstvo vrši izvjesnu ulogu u znatnom procesu asimilacije, koji je u bitnosti svojoj fotokemijski proces.

Kad smo već spomenuli taj proces, možemo dodati i nekoliko riječi o samoj ugljičnoj kiselini (H_2CO_3) u živim bićima. Njezini ionti (CO_3'') normalna su sastojina naših tjelesnih tekućina i tkiva, na pr. naše krvi. Mi ih primamo obično našim jelom i pićem. No najveća količina ugljične kiseline u našem tijelu posljednji je rezultat disimilacije ili sagorijevanja organskih spojeva. Tu ugljičnu kiselinu gubimo mi iz našega tijela izdisanjem. No, kako smo već češće spomenuli, jedan dio ugljične kiseline združuje se u našem tijelu s amonijakom u karbamid, pa i tako, u obliku organskoga spoja u mokraći, napušta ugljična kiselina naš organizam. Karbamid je diamid ugljične kiseline.

U našoj hrani i piću nalaze se još i topljivi sulfati, koji, iako se teško rezorbuju — pa nam zato služe natrijev i magnezijev sulfat kao purgativna sredstva — ipak nastupaju i ionti sumporne kiseline u tjelesnim tekućinama i tkivima. Ta sumporna kiselina potječe i od sagorijevanja proteinskoga materijala u našim stanicama, kad znamo, da se u tom mate-

rijalu nalazi kao stalna komponenta, malena količina sumpora. U novije vrijeme govori se i o biokemijskim spojevima, koji u svojoj organskoj građi imaju kao komponentu sumpornu kiselinu. Nazivaju ih, zbog analogije s fosfatidima, sulfatidima, a otkriveni su moždanskoj tvari.

Ionti sumporne kiseline izlučuju se u mokraći, bilo kao takvi, bilo da se sumporna kiselina veže za neke organske spojeve fenolskoga karaktera. Na pr. za indoksil. Sumpor cirkuliše u našem tijelu i u nižim oksidacijskim oblicima, dakle kao sulfidski sumpor. O tim različitim oblicima i o dokazivanju modifikacija sumpornih urina govorimo u trećoj knjizi naše Kemije. Još ćemo spomenuti samo interesantnu činjenicu, da se u žlijezdama nekih puževa nalazi sumporna kiselina u slobodnom obliku, otprilike jednako onako i s jednakim zadatkom, kao što se nalazi slobodna solna kiselina u našem želučanom soku.

c) ŽELJEZO, MANGAN I OSTALE SASTOJINE ANORGANSKIH SPOJEVA U ŽIVIM BIĆIMA. Naposljetku treba navratiti pažnju i željezu u organizmima. U tu svrhu navešćemo malu tabelu, koja nam prikazuje sadržaj nekih organa čovječjega tijela na željezu, kalciju i magneziju, da se vidi odnos tih elemenata u pojedinim organima. Brojevi nam pokazuju količine u miligramima na 100 g svježe materije dotičnoga organa.

Evo te tabele:

	Fe u mg	CaO u mg	MgO u mg
Mišići	25,5	9,1	35,8
Srce	6,7	11,0	29,0
Mozak	8,3	14,8	23,2
Pluća	67,2	23,6	12,3
Jetra	60,8	10,1	29,2
Slezena	72,3	13,0	23,6
Bubrezi	15,8	26,0	34,3
Crijeva	13,3	18,9	12,3
Pankreas	4,3	22,2	28,0
Žlijezda slinovnica	3,8	18,4	—
Žlijezda štitnjača	4,3	47,2	16,0
Testes	—	11,6	15,8

Kako iz ove tabele razbiramo, u čovječjim je organima i tkivima relativno dosta velika količina željeza, dok su kalcij i magnezij glavna sastojina kostiju, a njihove se količine u ostalim organima kreću u granicama, u kojima se u njima kreće i željezo, što više, mi vidimo, da u nekim organima, a to su u prvom redu slezena, jetra i pluća, željezo znatno nadmašuje po količini kalcij i magnezij. Jasno — jer ti su organi obilno natopljeni krvlju! Računa se, da odrastao čovjek ima u sebi otprilike 3 g željeza.

Najveća količina toga željeza nalazi se u organskom sklopu, t. j. kao sastavina hematina, koji izgrađuje hemoglobin crvenih krvnih tjelešaca. No osim toga organski vezanoga željeza, ima u našim tkivima i stanicama i željeza kao ionata. Upravo poradi toga, što se u našem tijelu nalazi željezo u organskom sklopu, držalo se, da u životinjske organizme može ući gvožđe samo iz takve hrane, gdje se ono već nalazi u organskim spojevima. No svestrana istraživanja jednako kod biljnih kao i kod životinjskih organizama, a jednako tako osobito kod mikroorganizama, pokazala su, da u jednu ruku, organizmi mogu upotrebiti kao hranu i anorganske spojeve željeza, a u drugu ruku, da ono željezo, što ga primamo u našoj hrani, kao organski vezano željezo, za vrijeme probave i rezorpcije izlazi iz organskoga sklopa, prelazi u obični željezni ion, koji bude kao takav rezorbovan i u našem tijelu upotrebljen za izgradnju crvene boje krvi, zvane hemoglobin. Iz toga razbiramo, da je pitanje željeza u životinjskom i čovječjem organizmu u vezi sa crvenom bojom naše krvi, s hemoglobinom, o kojem ćemo govoriti napose među organskim spojevima. Sada ćemo samo još istaći, da zaista željezo iz naše hrane i lijekova povoljno utječe na produkciju hemoglobina, pa se zato željezni pripravci upotrebljavaju kod liječenja t. zv. kloroze. Interesantno je još i to, da novorođenče sadržaje u svom pepelu relativno dosta željeza, a mlijeko, s kojim se obično novorođenče hrani, relativno malo. Tako na pr. sadržaje kunić jedan sat nakon poroda na svakih 100 g svoje tjelesne težine 18,2 mg željeza. U idućim danima količina željeza dosta naglo pada i dolazi do izvjesnoga minimuma za neko 25 dana.

Onda ona iznosi samo 3,2 mg željeza na 100 g tjelesne težine. Nakon toga vremena digne se količina željeza nešto malo (4,5 mg) i ostaje na toj visini gotovo konstantno.

Kako smo rekli, nasuprot majčino mlijeko, kao prva hrana novorođene životinje, sadržaje relativno malo željeza i tako iznosi na pr. kod čovjeka količina željeza u gramima proračunana na 100 g mlijeka u obliku željeznoga trioksida (Fe_2O_3) samo 0,0008. Kod goveda i kod kunića ona je nešto veća i iznosi na jednaku količinu mlijeka okruglo jednaku količinu željeznoga trioksida u gramima, t. j. kod goveda 0,0021 g, a kod kunića 0,0020 g.

Protegnu li se analogna istraživanja na hemoglobin, to dobijemo slične brojeve. Tako je na pr. nađeno, da kunić u prvom danu svoga života ima na 1000 g tjelesne težine blizu 13 g hemoglobina. U 25. danu života spadne ta količina na neko 4,5 g, da se poslije opet nešto podigne i dosegne normalnu količinu, koja se kreće između 7—10 g na 1000 g tjelesne težine.

Pored željeza možemo navesti i njemu srodan elemenat mangan i njegovo značenje za organizme. U 1000 g životinjskih organa nađeno je mangana u mg u ovim količinama:

Životinja:	jetra	bubrezi	pluća
Pas	3,06 mg	1,06 mg	0,10 mg
Govedo	2,98 „	0,84 „	— „
Tele	2,90 „	0,84 „	0,11 „
Svinja	2,65 „	1,28 „	0,23 „
Konj	2,80 „	0,77 „	0,06 „
Kunić	2,85 „	0,93 „	0,10 „
Kokoš	4,16 „	2,17 „	— „
Patka	3,80 „	2,38 „	— „

Mnogo više ima mangana u bilju, pa zato osobito francuski istraživači posvećuju u novije vrijeme pažnju određivanju mangana u bilju i eventualnoj ulozi toga elementa u biokemijskim procesima. Tako su nađene u 100 g svježe (a), dotično osušene biljke (b) ove količine mangana u mg:

Biljka:	a	b
Lucerna	13,0 mg	30,0 mg
Djetelina	17,5 „	53,8 „
Krumpir	0,36 „	1,4 „
Sladorna repa	1,33 „	16,3 „
Riža	8,0 „	9,3 „
Kukuruz (sjeme)	16,0 „	19,4 „
Kukuruz (stabljika i lišće)	6,0 „	41,3 „
Ječam	34,0 „	37,8 „
Zob	40,0 „	49,7 „

Te znatnije količine mangana u bilju negoli u životinjama proizlaze iz toga, što biljka ima prilike kod primanja tvari iz tla, na kojem raste, da primi u sebe i topljive manganove spojeve. Naprotiv kod životinje ulazi u tijelo relativno malena količina mangana, naročito s biljnom hranom, i mi vidimo iz naše tabele, da su jetra onaj organ, u kojem ima relativno najviše mangana. To je i jasno, jer jetra imaju zadatak, da u sebi zaustave tuđe i otrovne tvari, koje su rezorbovane iz probavnih organa i da zaštite organizam od njih. Zato i kod otrovanja nekim, naročito anorganskim otrovom, tražimo taj otrov posebno u jetrima otrovana čovjeka ili životinje.

U novije vrijeme navraćena je pažnja još i nekim drugim elementima, za koje držimo, da se u anorganskom obliku nalaze u organizmima u minimalnim količinama. Tako smo već naveli tabelu o količinama arsena u našem organizmu, a jednako tako navratili su osobito francuski istraživači pažnju količinama arsena u bilju. One se kreću u bilju u intervalu između 0,07 mg i 0,50 mg u 1000 g svježeg naprijed (kod mangana!) navedenog bilja. Količine su te relativno malene. One su tako rekavši za analitskoga kemičara, štono riječ, u tragovima. No s pravom kaže fiziolog G. Bunge: »Za kemičara su količine neke tvari u tragovima bez značenja; za fiziološkoga kemičara one mogu da budu često puta od vrlo velika značenja.« U novije vrijeme navratio je malenim količinama mangana, arsena itd. u organizmima osobitu pažnju poznati francuski fiziolog Charles Richet.

3. FIZIČKO KEMIJSKO STANJE I SVOJSTVA ANORGANSKE GRAĐE ORGANIZAMA. Kako smo već istakli, kad određujemo na pr. fosfornu kiselinu, željezo itd. u kojem organu ili tkivu, sažižemo ih u pepeo. U tom pepelu saznajemo njihovu količinu kvantitativnom analizom. Rezultati takvih kvalitativnih i kvantitativnih analiza ne govore nam ništa sigurno o tom, u kakvom se upravo obliku nalazi dotični elemenat u izvjesnom organu ili tkivu u vrijeme, kad oni vrše svoju funkciju, t. j. kad je organizam živ. Razumije se samo po sebi, da fiziologiju, koja proučava funkcije organa s fizičkoga i kemijskoga stajališta, uvelike interesuju stanja i svojstva pojedinih anorganskih spojeva upravo u stadiju dok organizam živi.

Još mnogo prije, negoli je moderna fizička kemija pridonijela svoj znatan i velik prinos za pogled u stanje anorganskih soli u organizmima opazio je — kako smo već spomenuli — znameniti njemački kemičar Justus Liebig vrijednost anorganskih soli za organizme. On kaže od riječi do riječi ovo: »Kod sviju procesa u životinjskom tijelu, dakle kod probave, postanja krvi, procesa dihanja i mijene tvari uopće, uzimaju veoma bitno, a u mnogim prilikama i odlučno učestvovanje anorganske sastojine ili soli, koje čine konstantne dijelove krvi, mišića, staničja, uopće organa, a jednako tako naposljetku i same hrane. Tek njihovim učešćem dobivaju hranljive tvari u čovječjem jelu i u životinjskoj krmi sposobnost, da mogu podržavati životne procese i zato ih treba prema tome uvijek uzimati u račun, kad te procese nastojimo objasniti.« Liebigovo mišljenje o značenju anorganskih soli za životne procese nijesu nakon njega kroz decenije pomakli naprijed i bliže produbili, i to s razloga, što su u centar interesa fiziologije došle u prvom redu organske hranljive tvari, kao izvor energije za životne procese. U tom pogledu masti, sladori i proteini mnogo nadmašuju anorganske soli, koje unose u organizam tek neznatne količine energije.

Zato je ulogu vode i soli, t. j. anorganskih sastojina organizama, počela donositi u pravo svijetlo tek fizička kemija u svojoj aplikaciji na fiziologiju i medicinsku nauku.

Još prije negoli je fizička kemija stupila oficijalno kao samostalna nauka u život — dakle prije objavljenja van't Hoff-Arrheniusove teorije o otopinama (rastvorima) — inaugurisao je moj učitelj, holandeski fiziolog H. I. Hamburger (u Groningenu) eru fizičko kemijskoga istraživanja u području životinjske fiziologije i medicinskih nauka, primijenivši s uspjehom (god. 1883.) istraživanja botaničara de Vriesa o plazmolizi na hemolizu eritrocita u vodenim otopinama. Ta su istraživanja, dakako uz ostali materijal, u prvom redu uz Pfeffererova osmotska mjerenja, poslužila također van't Hoffu (god. 1885.) za izgradnju njegove teorije o osmotskom tlaku.

Od toga doba prošlo je gotovo pet decenija, u kojima je sve više rastao isprva neznatni dio prirodoznanaca, koji su nastojali pojedine teorijske i praktične probleme fiziologije i patologije riješiti spomoću rezultata i zasada fizičke kemije. Danas ima o tom cijela literatura. Nije lako u nekoliko riječi prikazati uspjehe aplikacije fizičke kemije na biologiju i medicinsku nauku. Još prije nekoliko godina (1920.) karakterizovao je Mihaelis ovim riječima odnos između predstavnika medicinskih praktičnih grana i fizičke kemije: »Stajalište pozvanih stručnjaka i praktičara — razumije se u području medicine — spram ovih zasada nalazi se u Njemačkoj još uvijek između potpunoga nepovjerenja, pače spram najprokušanijih metoda i teorija, i između nekritičnoga upijanja svakog novog pojma, da ne kažemo riječi. Samo u tomu bili su dosad svi sporazumni, a to je, da nije potrebno voditi skrb u medicinskim fakultetima o praktičnoj nastavi u tom području.« Što vrijedi za Njemačku, vrijedi jamačno još u većoj mjeri za države i narode, koji su u naučnoj subordinaciji spram Njemačke.

Po mojem mišljenju jedan je od najvećih uspjeha saradnje fizičke kemije s medicinskim naukama u tom, što je spomoću zasada fizičke kemije pošlo za rukom uočiti vrijednost miljea, okoline (sredine), u kojoj se u organizmu vrše životni procesi i tako fiksovati faktore, kojima pripada izvjesna znatna uloga kod njih. Fiziološko je kemijsko zbivanje karakterizovano time, da se istovremeno vrši čitav niz kemijskih

procesa uz minimalne energijske diferencije, pa kad kemija (organska!) pristupa proučavanju tih procesa sa svojim energičnim agentima, t. j. jakim kiselinama i lužinama, visokim temperaturama itd., da se to zbivanje dovodi u prilike, koje su vrlo daleko od prirodnog miljea. Narušava se i razara komplikovana struktura žive supstance u svrhu, da se izoluju iz nje kemijske tvari, za koje onda dakako nije sigurno, kako i u kojem su obliku učestvovale kod životnih procesa u nekom tkivu ili fiziološkoj tekućini. Nasuprot tome metode fizičke kemije, aplikovane na životne procese, idu za tim, da im se približe u prirodnoj okolini (sredini), u njihovu statusu quo. One uzimaju naoko učestvovanje pojedinih faktora kod životnih procesa onako, kakvi su oni zaista u njima, u nadi, da će na pr. i određivanje osmotskoga tlaka i stupnja disocijacije i koncentracije, na pr. slobodnih vodikovih ionata i napetosti površine fizioloških i patoloških tekućina, polako prikupljati data, kvantitativno fiksovane oline, koje nose faktičnu odgovornost za tijek kemijskoga i fizičkog zbivanja u živom organizmu.

Što se tiče anorganskih soli u organizmima, to one nastupaju, bilo u krutom obliku, bilo otopljene u vodi. Upravo zato smo mi već u općem dijelu prve knjige naše Kemije navratili osobitu pažnju tome, da što jasnije prikažemo svojstva vodenih otopina i metode, spomoću kojih se pojedine veličine, karakteristične za vodene otopine određuju. Aplikacija teorije o osmotskom tlaku i teorije o elektrolitskoj disocijaciji jeste od osobita značenja za promatranje anorganskih soli u organizmima zato, što se u njima te soli nalaze u razrijeđenim vodenim otopinama, a upravo razrijeđene vodene otopine kiselinâ, bazâ i soli jesu ponajvećma u saglasju s modernom teorijom otopina. Zato se mi na ovom mjestu nećemo pobliže zadržati kod moderne teorije vodenih otopina i kod metoda istraživanja u tom području, u vezi s anorganskim solima u organizmima.

No svakako valja napose istaći, da su u organizmima voda i anorganske soli neprestano u kontaktu i bližem odnosu s organskom građom organizama. Ta građa ima najvećim dijelom koloidski karakter. Zato je za promatranje anorganske

i organske građe organizama u onom obliku, kakav je on zaista u njima, od vrlo velikoga značenja, da svestrano upoznamo karakteristična svojstva koloidske građe organizama u kontaktu s vodom i sa solima otopljenima u vodi. To ćemo izvesti u posebnom poglavlju u ovoj našoj knjizi, i to ondje, gdje ćemo govoriti o najznatnijoj organskoj građi organizama, a to su proteini ili bjelančevine. Ti su naime organski spojevi određena koloidska tjelesa i njihov koloidski karakter i svojstva nose odgovornost za fizičko kemijsku strukturu žive materije.

Naposljetku valja ovdje istaći, da moderna fiziologija pridaje anorganskim spojevima u organizmu vrlo dalekosežno značenje, koje se po A l b u u i N e u b e r g u može da sabere u ove tačke:

a) Anorganske soli učestvuju kod izgradnje, rastenja i novoga formisanja sviju stanica i tkiva u organizmima.

b) One su uzrok osmotskom tlaku u stanicama i tkivima, pa su zbog toga indirektni nosioci energije.

c) One regulišu reakciju krvi i tjelesnih tekućina, a jednako tako i tijek mnogih fermentacijskih procesa, naročito u probavnim organima.

d) One utječu kao katalizatori u vrlo velikom broju kemijskih procesa u organizmu, na pr. kod prenošenja kisika.

e) One su pomagači neprestanih procesa otrovanja i uništavanja otrova u živoj protoplazmi.

f) One su jamačno uzrok velikom dijelu intermedijskog mijenjanja tvari, u prvom redu onoga, koje se vrši u žlijezdama. Prema tome, one određuju smjer pretvorbi i asimilaciji organskih tvari u organizmu.

Promatranje tih pojava, koje se vrše u organizmu u vezi s anorganskim solima u njemu, pripada u zadatak dinamičkoj biokemiji, t. j. fiziologiji. S razloga, što se mi u našoj knjizi krećemo u granicama elementarne deskriptivne biokemije ne možemo se pobliže zadržavati kod nabačenih istaknutih problema fiziologije.

ORGANSKA GRAĐA ŽIVIH BIĆA

UGLJIKOVI HIDRATI.

1. ŠTO SU UGLJIKOVI HIDRATI I KOJE MJESTO ZAUZIMAJU U KEMIJSKOJ GRAĐI ORGANIZAMA? Organski spojevi, koji se javljaju u građi organizama sadrže u sebi, kao i organski spojevi uopće, relativno malen broj elemenata u molekuli, ali su im molekule spram molekula ostalih anorganskih i organskih spojeva vrlo velike. Tu tendenciju, da spojevi, koji se javljaju u živim bićima, nastoje da zauzmu što veće molekule, razbrali smo već i kod biokemijski istaknutih anorganskih spojeva. Tako smo na pr. upoznali, da kalcijev fosfat u kostima nije prost neutralan kalcijev fosfat, nego kombinacija fosfata i karbonata znatno veće molekule. Jednako je tako i kod organskih spojeva. Glavna masa organskoga materijala u živim bićima izgrađena je od ugljikovih hidrata, od masti, od lipoida i od proteina i proteida. Među njima opet zauzimaju najistaknutije mjesto reprezentanti s relativno n a j v e ć i m molekulama.

Istina, i u mrtvoj prirodi nađu se minerali za koje se drži, da su im molekule dosta velike. Tako na pr. mineral wöhlerit — kojemu ime potječe od poznatoga organskog kemičara W ö h l e r a — označuju empirijskom formulom

$$Na_3Ca_{10}Nb_2Zr_3Si_{10}Fe_3O_{42}$$

pa bi prema toj formuli molekulska težina toga anorganskog spoja iznosila okruglo 1.982. Spram ostalih običnih anorganskih spojeva i prirodnih i umjetnih, to je vrlo velik broj. No on ipak znatno zaostaje na pr. za veličinom molekule biokemijski istaknutog spoja hemoglobina, koji pod supozicijom, da

se u jednoj njegovoj molekuli nalazi samo jedan atom željeza, označuju ovom empirijskom formulom:

$$C_{758}H_{1203}N_{195}O_{218}S_3Fe$$

pa prema tome molekulska težina hemoglobina iznosi 16.699. U novije vrijeme doduše javljaju se glasovi protiv mišljenja, da su molekule najistaknutijih organskih spojeva u živim bićima tako glomazne, no fizičko kemijski karakter, naročito proteina i proteida, govori nesumnjivo za shvaćanje velikih molekula organskih spojeva u organizmima. O tom fizičko kemijskom karakteru govorićemo opsežno kod proteina i proteida, pa ćemo tamo ujedno i spoznati razloge, zašto tim najznatnijim spojevima ne znamo još ni danas tačno njihove molekulske težine.

Na prvome mjestu kod prikazivanja biokemijski istaknutih organskih spojeva zadržaćemo se kod one skupine, koju fiziolozi nazivaju u g l j i k o v i m h i d r a t i m a. I to s dva razloga. Oni su prvi vidljivi produkat asimilacije, a u drugu ruku, čini se, opstoji genetska veza između njih i ostalih skupina organskoga materijala.

Komad sladora, što smo ga izvadili iz biljke, sladorne repe, šaka bijela brašna, pšeničnoga ili rižinog, platnena krpa ili bijeli kao snijeg kup pamuka, sve su to na prvi mah vrlo različita tjelesa. No kemijsko je istraživanje otkrilo, da glavne sastojine svih tih tjelesa, a to su s l a d o r, s k r o b i c e l u l o z a pripadaju u zajedničku skupinu organske građe živih bića, koju nazivaju ugljikovi hidrati. Slador, brašno i platno dobivamo od bilja. Ugljikovi hidrati su ona znatna skupina organskoga materijala, od kojega je pretežno izgrađeno biljno tijelo. No kako nam je poznato, hrane se sve životinje i ljudi direktno ili indirektno biljem, pa tako dolaze ugljikovi hidrati i u njihovo tijelo, gdje ne služe jedino kao materijal, koji se životnim procesom životinja i čovjeka troši i raspada, nego i kao materijal, koji izgrađuje stanice i tkiva životinjskoga organizma. Ugljikov hidrat, koji dolazi u prvom redu u obzir kao građa životinjskog i čovječjeg tijela zove se g l i k o g e n. Dakle slador, skrob, celuloza i glikogen najznatniji su ugljikovi hidrati živih bića! Pri tom treba imati na umu, da ipak ima više ugljikovih hidrata u tijelu biljke, negoli u tijelu životinje. Kako smo već u uvodu u našu biokemiju naveli, u osječnom kemijskom sastavu čovječjega tijela ugljikovi hidrati zauzimaju jedva 1%. Organski materijal našega tijela sadrži od organskih spojeva najviše proteina ili bjelančevina. Jednako je tako i u tijelu ostalih životinja. Naprotiv su u biljkama proteini sadržani u manjoj mjeri, a ugljikovi hidrati, t. j. skrob, celuloza, slador, čine g l a v n u m a s u suhe tvari.

To je jedno. Dalje je znatno za ugljikove hidrate kao građu živih bića to, da su oni doduše vrlo rašireni u biljnim, a donekle i u životinjskim stanicama, ali da ima i takvih stanica, koje pokazuju sve znakove života, a da u njima n e m a u o p ć e — kako se barem prije mislilo — ugljikovih hidrata. Zato se i veli, da ugljikovi hidrati, kraj sve svoje velike vrijednosti za život, nijesu za nj potrebni u apsolutnom smislu, što vrijedi samo za proteine, a kako novija istraživanja ističu, i za lipoide. No iz toga nikako ne izlazi, da su ugljikovi hidrati, kao građa živih bića, od neke podređene i neznatne vrijednosti za šarenu i veličajnu sliku života na našoj Zemlji: treba se samo sjetiti, da su svi čvrsti i odrvenjeli dijelovi biljni izgrađeni uglavnom od celuloze, od istoga su materijala i membrane biljnih stanica, a bez skroba i sladora ne može se skoro ni pomisliti prirodna sinteza cjelokupne organske građe, bilo biljaka, bilo životinja. O tom potonjem uvjerićemo se još bolje, kad se budemo pobliže upoznali s postankom i promjenom ugljikovih hidrata u živim bićima.

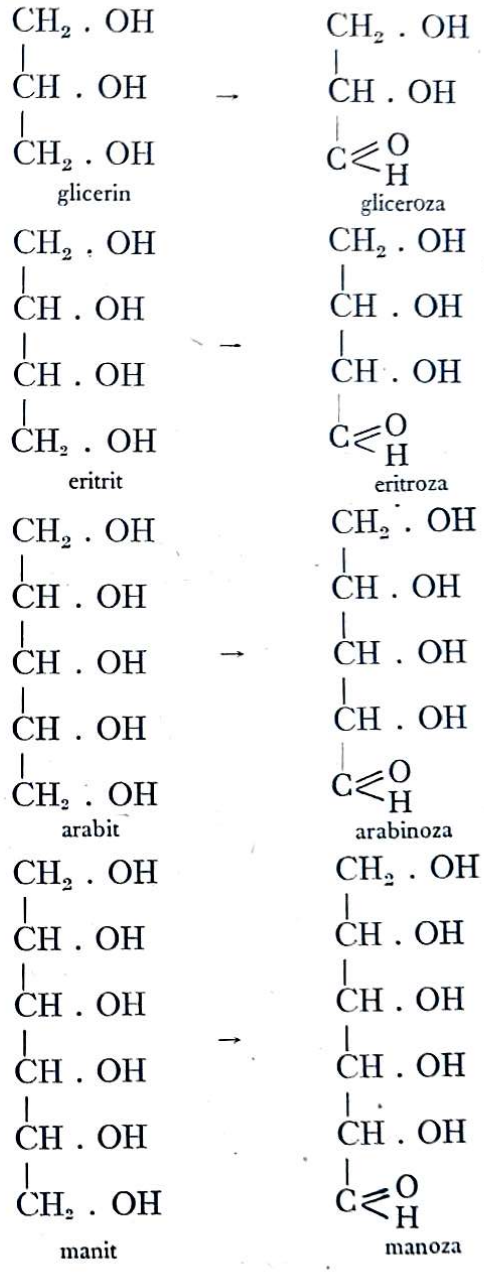
Što znači taj naziv »ugljikovi hidrati«: zar je u njemu sadržana kemijska karakteristika tih tjelesa? Do imena »ugljikovi hidrati« došlo se na osnovi toga, što se u navedenim spojevima nalaze elementi ugljik, kisik i vodik i to u takvom odnosu, da uvijek na jedan ugljikov atom (C) dolazi toliko vodika i kisika, koliko ih ima u vodi (H_2O). Pa kao što se u anorganskoj kemiji nazivaju pojedini spojevi s vodom hidrati, na pr. spoj sumporne kiseline s vodom zove se hidrat sumporne kiseline ($H_2SO_4.3\ H_2O$), tako se i ovdje izveo naziv ugljikovi hidrati, jer je tobože u njima spoj ugljika s vodom, t. j. $C.H_2O$.

No pokazalo se da u tom odnosu ugljika, vodika i kisika u tim spojevima, nije sadržana dublja kemijska oznaka njihova, nego je taj odnos većma slučajan i pače ne opstoji kod svih tjelesa, koja treba ubrojiti među ugljikove hidrate, a u drugu ruku, ima i drugih organskih spojeva, sasvim drukčije kemijske prirode, u kojima se nalaze ugljik, vodik i kisik u omjeru $C : H_2O$, t. j. jednako kao i u pravim ugljikovim hidratima. Takvi su na pr. spojevi octena kiselina ($C_2H_4O_2$) i mliječna kiselina ($C_3H_6O_3$), koje ne ubrajamo među ugljikove hidrate.

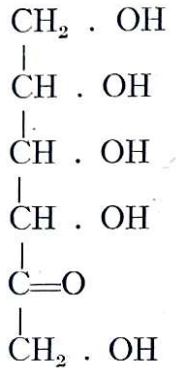
S kemijskog stajališta razumijevamo danas pod ugljikovim hidratima prema E. Fischeru takve spojeve ugljika, vodika i kisika, koji su aldehidi ili ketoni višeatomskih alkohola: dotično, koji se lako mogu rastvoriti na takve aldehide ili ketone. Naprijed navedeni, po svojoj masi najrašireniji ugljikovi hidrati — a to su skrob, glikogen i celuloza — jesu prema tome spojevi velikih molekula, koji se u vodenoj tekućini zgodnim pomagalima raspadaju, t. j. hidrolizuju u spojeve relativno malenih molekula, koji su po svom karakteru aldehidi ili ketoni višeatomskih alkohola. Ove potonje zovemo zato prosti ugljikovi hidrati ili sladori, dotično monoze. Sve ostale ugljikove hidrate i sladorne tvari možemo nazvati polioze: to će reći, mi sebi zamišljamo, da su takvi ugljikovi hidrati nastali združivanjem dviju ili više molekula monoza. Zato govorimo o biozama, triozama i napokon o poliozama.

2. OPĆENITA SVOJSTVA MONOZA. Monoze jesu najprostiji sladori, koji se više ne mogu raspasti tako, da bi iz njihovih molekula nastale molekule, koje bi još uvijek imale karakter sladora. Zovemo ih još i monosaharidi. Oni su dakle karakterizovani time, da su višeatomski, dotično višestruko valjani alkoholi, koji uz alkoholske skupine imaju u svojoj molekuli, bilo aldehidsku, bilo ketonsku skupinu. Zato ih i dijelimo na aldoze i ketoze.

Polazeći od troatomskoga alkohola glicerina na četvoroatomski, petoro- i šestoroatomski alkohol možemo sebi vezu između višeatomskih alkohola i sladora iz grupe monoza predočiti strukturski ovako:



Prema tome jesu spojevi, kojima smo prema alkoholima dali imena: gliceroza, eritroza, arabinoza i manoza predstavnici prostih sladora iz skupine monoza. Oni su svi aldoze. No među monoze pripadaju i ketoze, kao na pr.:



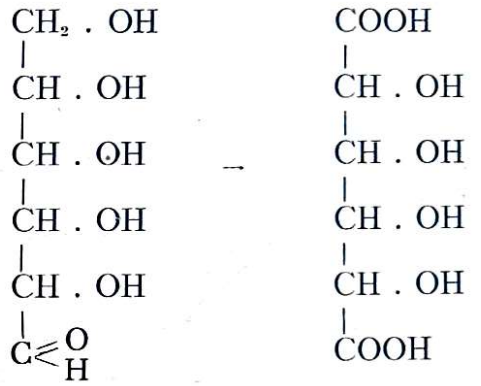
Taj slador ima u sebi 6 ugljikovih atoma i jednu ketonsku skupinu. Poradi toga možemo ga nazvati i ketoheksozom.

U biokemijskom pogledu najznatnije su monoze s 5 i 6 ugljikovih atoma u molekuli. Dakle pentoze i heksoze. Empirijska je njihova formula za sve pentoze: $C_5H_{10}O_5$, a za sve heksoze: $C_6H_{12}O_6$. Biokemijsko njihovo značenje jeste u tome, što su u jednu ruku izvjesne pentoze i heksoze raširene kao takve u organizmima, a u drugu ruku, biokemijski istaknute polioze kod hidrolitskoga raspadaja stvaraju kao posljednje produkte sladorna karaktera pentoze, a najčešće heksoze.

Najprije ćemo istaći općenita svojstva pentoza i heksoza. U kemijskom obziru ta su svojstva vezana za karakteristične skupine, što se nalaze u njihovim molekulama, a to su hidroksilne skupine, zatim jedna aldehidska ili — a to je rjeđe — ketonska skupina.

Nama je poznato, da se aldehidska skupina lako oksiduje na kiselinsku skupinu, dotično da se redukcijom aldehidske skupine možemo vratiti primarnoj alkoholskoj skupini. Zato iz aldopentoza i aldoheksoza možemo relativno lako dobiti

kiseline i opet petoro- dotično šestorovaljane alkohole. Što se tiče nastale kiseline iz jedne pentoze ili heksoze, to ona može biti jednobazična, ali i dvobazična. U potonjem slučaju oksidovaće se još i primarna alkoholska skupina na karboksilnu skupinu. To nam prikazuje ovaj primjer:



Dalje kao osobita kemijska karakteristika jesu četiri reakcije, što ih stvaraju sve monoze. Kod toga valja istaći, da su prve dvije reakcije karakteristične i za sve aldehide. Te reakcije jesu:

Ponajprije sve monoze stvaraju nama poznatu i u našoj analitskoj kemiji kod formaldehida prikazanu reakciju, koja se sastoji u tome, da i vodene otopine monoza redukuju amonijakovu otopinu srebra tako, da se iz nje izluči koloidsko srebro, dotično da se na stijenci epruvete nalijepi srebrno zrcalo.

Druga reakcija monoza također nam je poznata iz kemije aldehida i sastoji se u tom, da i monoze u vodenoj otopini zagrijavane s jakim lužinama pokazuju najprije žutu boju, zatim smeđu i napokon da prelaze u smolastu tvar, aldehidsku smolu.

Treća reakcija na monoze osobito je karakteristična, i na njoj se osnivaju metode za kvalitativno i kvantitativno određivanje monoza naročito u fiziološkoj i patološkoj analit-

skoj kemiji. Ta se reakcija osniva na tome, da monoze redukuju alkalijsku otopinu bakrena sulfata tako, da iz nje ispadne crveni talog kuprooksida (Cu_2O). U najprostijoj modifikaciji izvodimo tu reakciju po T r o m m e r u tako, da monozu otopimo u natrijevoj lužini i u tu otopinu kapnemo nekoliko kapi otopine bakrenoga sulfata. Otopina poprimi intenzivnu modru boju. Zagrijavanjem ta boja počinje nestajati i obara se najprije žućkasti, a poslije crveni talog. Postanak toga žućkastog i crvenog taloga objašnjavamo prijelazom kuprihidroksida najprije u kuprohidroksid, a anhidridacijom njegovom postaje kuprooksid. Dakle ovako:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu{<}^{OH}_{OH}$$

$$2Cu{<}^{OH}_{OH} \rightarrow \begin{matrix} Cu{-}OH \\ | \\ Cu{-}OH \end{matrix}; \quad \begin{matrix} Cu{-}O\boxed{H} \\ | \\ Cu{-}\boxed{OH} \end{matrix} = H_2O + Cu_2O$$

Pobliže o kvalitativnom i kvantitativnom izvođenju te reakcije na sladore naći ćemo u trećoj knjizi naše Kemije u prvom i drugom njezinu dijelu.

Napokon, kao četvrta osobito karakteristična za monoze služi nam reakcija s fenilhidrazinom ($C_6H_5 . NH . NH_2$). Kako nam je iz organske kemije poznato, ta aromatska baza, koju je E. F i s c h e r uveo kao osobito pomagalo za proučavanje sladora reaguje s aldehidima i ketonima prema ovoj shemi:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ R \end{matrix} + H_2N.HN.C_6H_5 = H_2O + \begin{matrix} R \\ | \\ C{=}N.HN.C_6H_5 \\ | \\ R \end{matrix}$$

Kod monoza ne prestaje reakcija u tom stadiju, t. j. da se aldehid, dotično keton, pretvori u spoj što ga nazivaju h i d r a z o n. Daljna molekula fenilhidrazina utječe na susjednu sekundarnu alkoholsku skupinu u monozi tako, da joj

oduzme 2 atoma vodika i pretvori je u karbonilsku skupinu. Kod toga se fenilhidrazin raspada utjecajem vodikovih atoma ovako:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + 2\,H = NH_3 + C_6H_5 . NH_2$$

t. j. u amonijak i anilin. Nakon toga treća molekula fenilhidrazina reaguje s novom nastalom karbonilskom skupinom ovako:

$$\begin{matrix} H \\ | \\ C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C{=}O \\ \downarrow \end{matrix} + H_2N.HN.C_6H_5 = H_2O + \begin{matrix} H \\ | \\ C{=}N.HN.C_6H_5 \\ | \\ C{=}N.HN.C_6H_5 \\ \downarrow \end{matrix}$$

Tako je postao od monoze novi spoj, koji ima u sebi dva preostatka fenilhidrazina. Takav se spoj zove o s a z o n.

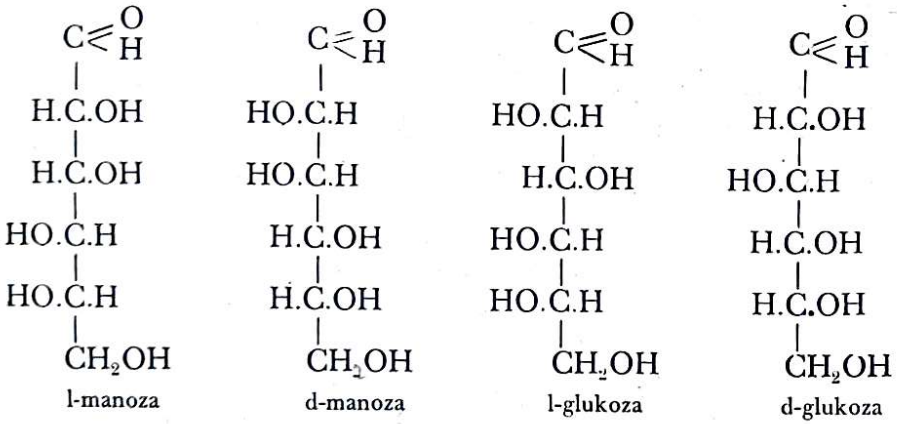
Priredba osazona pojedinih monoza od velikog je značenja za njihovo raspoznavanje. Sve se monoze u vodi lako tope, a iz tih vodenih otopina — osobito uz prisustvo drugih tvari, koje se u prirodi nalaze — relativno teško kristalizuju. Naprotiv njihovi osazoni teško se u vodi tope, pa ih možemo relativno lako prirediti u čistom, kristalinskom obliku. I to, najzgodnije tako, da na vodenoj kupelji isparujemo otopinu monoze, kojoj smo dodali u suvišku fenilhidrazina. U suvišku zato, jer tri molekule fenilhidrazina reaguju sa svakom molekulom monoze. Povrh toga treba dodati fenilhidrazin otopljen u sumporastoj kiselini (H_2SO_3) i to s razloga, da sumporasta kiselina, kao reduktivno sredstvo, spriječi oksidaciju fenilhidrazina kisikom iz uzduha i to toliko više, što osazone priređujemo na vodenoj kupelji, dakle kod povišene temperature.

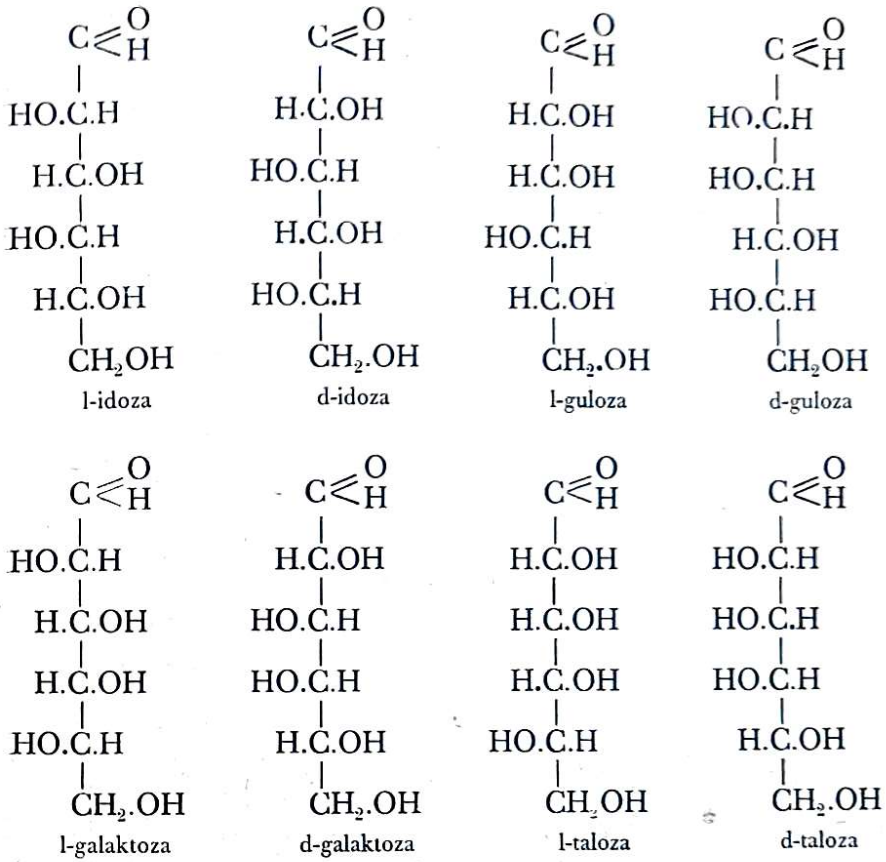
Ovako priređeni osazoni jesu žuta kristalinska masa, koja se prekristalizacijom u piridinu može prirediti u potpuno čistu stanju. Čistim osazonima lako je odrediti njihovo talište, a upravo po r a z l i č i t i m talištima razlikuju se neki osazoni pojedinih monoza, koje su drukčije međusobno vrlo slične.

5. STRUKTURA MONOZA I SINTETSKE METODE PRIREDBE MONOZA.

Već smo spomenuli, da su najglavnije monoze pentoze i heksoze i da je za sve pentoze zajednička empirijska formula $C_5H_{10}O_5$, a za sve heksoze $C_6H_{12}O_6$. Nastaje zato pitanje, kako se u unutrašnjoj građi svojih molekula razlikuju pojedine pentoze i heksoze? Jednu razliku već smo spomenuli, naime od jedne iste formule: $C_6H_{12}O_6$ može opstojati i aldoza i ketoza. No osim tih dviju strukturskih izomerija može da opstoji još kod jedne iste aldoheksoze empirijske formule $C_6H_{12}O_6$, čitav niz izomerija prema različitom smještaju pojedinih skupina u prostoru. To su onda stereoizomerije i uz supoziciju, da jedna heksoza ima u sebi četiri asimetrijska ugljikova atoma trebalo bi da od nje opstoji 16 stereoizomerija ($2^4 = 16$). Monoze su dakle tipska optički aktivna tjelesa!

Mi ćemo prema E. Fischeru napisati nekoliko takvih struktura i označiti ih imenima, štono ih je ustanovio E. Fischer. Među tim izomerijama osobito ćemo apostrofisati one, koje se nalaze u prirodi, dotično koje su u vezi s prirodnim ugljikovim hidratima. Evo nekoliko takvih strukturskih formula, kojima se nastoji predočiti i položaj pojedinih skupina u molekuli i u prostoru:





i t. d.

Od navedenih izomerija treba posebnu pažnju navratiti s navedenih razloga strukturi d-manoze, d-glukoze i d-galaktoze. O njima biće govora napose! Zasad razbiramo iz tih strukturskih formula, da su navedene heksoze aldoheksoze, no njihove hidroksilne skupine i vodikovi atomi nijesu zamišljeni jednako razmješteni u prostoru. Prema tome to su stereoizomerije. E. Fischer nastojao je sintezom provjeriti broj teorijski vjerojatnih stereoizomerija, pa je već njemu samome pošlo za rukom umjetno načiniti 14 takvih izomerija.

Iz toga izlazi, da u molekulama monoza opstoje asimetrijski ugljikovi atomi. Zato se pojedine monoze odlikuju svo-

jom posebnom optičkom aktivnošću. Svaka od njih ima svoju karakterističnu specifičnu rotaciju. Kut specifične rotacije i određenje rotacije neke vodene otopine monoze zgodnim polarimetrima, služi nam također za kvantitativno određenje monoza u vodenim otopinama. Tako smo na pr. u našoj analitskoj kemiji prikazali postupak, kako određujemo polarimetrom koncentraciju glukoze u mokraći.

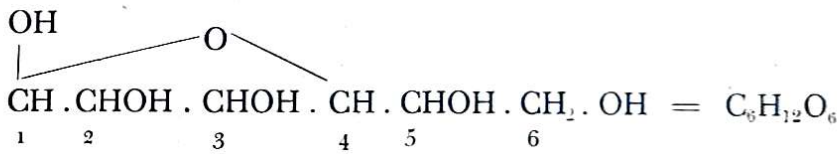
No priredimo li svježu otopinu koje monoze — a ta pojava očituje se i kod drugih sladora — to će takva svježa otopina pokazivati u polarimetru mutarotaciju. Mutarotacija jeste u tome, da se kut optičke aktivnosti nakon izvjesnoga vremena mijenja. Tako na pr. pokazuje svježe pripravljena otopina glukoze $[\alpha]_D = +119^0$, a nakon nekoga vremena spadne taj kut na $[\alpha]_D = +52{,}8^0$ i ostaje konstantan, pa je prema tome kut specifične rotacije glukoze, koji se uzima kao podloga za kvantitativno određenje glukoze $[\alpha]_D = +52{,}8^0$. Razlog pojavi mutarotacije jeste jamačno u tome, što u molekuli glukoze, kao tipske aldoheksoze, nastaje promjena u prostornom razmještaju pojedinih skupina u svježe pripravljenoj otopini sve dotle, dok se pojedine skupine ne stabilizuju (α- i β-oblik d-glukoze, vidi niže!).

Kemijskim reakcijama možemo također unijeti svijetla u prostornu građu molekula aldoheksoza, kao glavnih predstavnika monoza. Tako na pr. aldoheksoze kuhane s metilnim alkoholom uz nešto solne kiseline, koja služi kao katalizator, prelaze u spoj s alkoholom, koji se može nazvati umjetni glukozid. Držimo, da metilglukozid nastaje prema ovoj jednadžbi:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3 . OH = HOH + C_6H_{11}O_6 . CH_3$$

To će reći, da je jedan vodikov atom u toj heksozi zamijenjen metilnom skupinom. Prema našim naprijed navedenim strukturskim formulama, ima u svakoj aldoheksozi 5 hidroksilnih skupina. Prema tome nastaje pitanje, kamo je ušla metilna skupina u metilglukozidu. Budući da se metilglukozid može relativno lako hidrolizom vratiti u prvotne svoje sastojine, t. j. u heksozu i metilni alkohol, to je onda jasno, da je

metilna skupina stupila na mjesto vodika u jednoj hidroksilnoj skupini, t. j. da je ona vezana kisikovim atomom za molekulu heksoze. To izlazi odatle, što možemo unošenjem metilnih skupina i nastaviti. Navedeni metilglukozid metilujemo dalje suhim srebrnim oksidom (Ag_2O) i metilnim jodidom ($CH_3 . J$). Poći će nam za rukom još daljna 4 vodikova atoma zamijeniti metilnim skupinama. Te četiri metilne skupine mogu se hidrolizom odcijepiti, ali ne tako lako, kako ona u samom metilglukozidu. Ondje je hidroliza mnogo lakša. Odatle zaključujemo, da jedna hidroksilna skupina u strukturi heksoze treba da zauzima posebno mjesto. Na osnovi toga postavljena je za aldoheksoze naredna moderna strukturska formula, koju pišemo ovako:



Iz tako napisane formule razbiramo, da hidroksilna skupina na ugljikovu atomu broj 1 zauzima posebno mjesto. Prema tome držimo, da je to mjesto, gdje dolazi do postanja metilglukozida.

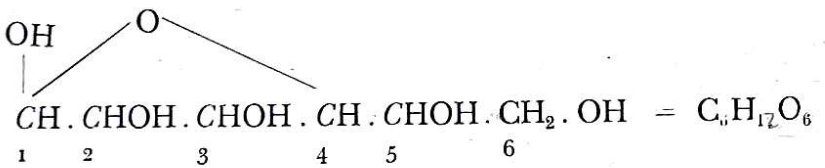
Također i ostala svojstva aldoheksoza jesu u saglasju s takvom strukturskom formulom. Tako je na pr. već poznato, da se aldoheksoze lako redukuju u šestorovaljane alkohole vodikom. Promatramo li navedenu strukturnu formulu, razbraćemo, da vodik vrlo lako uđe na mjesto 1 tako, da se razveže kisikov vez i skupina 1 prijeđe u skupinu $CH_2 . OH$. Za oslobođenu valenciju kisikovu priveže se drugi atom vodika tako, da na ugljikovu atomu broj 4 dođe također hidroksilna skupina.

S takvom formulom može se dobro u sklad dovesti i reakcija heksoza s fenilhidrazinom. Kod toga sebi zamišljamo, da heksoza najprije primi u svoju molekulu jednu molekulu vode i zato prijede u ovakav oblik:

$$CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . CH(OH)_2$$

Prema tome imali bismo u tom slučaju za jedan ugljikov atom vezane dvije hidroksilne skupine. Kako znamo iz organske kemije, takav vez nije stabilan i poradi toga je ovakva skupina $CH:(OH)_2$ kemijski vrlo aktivna, pa zbog toga dolazi lako do onakvih reakcija s fenilhidrazinom, kakve smo već prije prikazali. Ta se skupina ujedno vlada kao i aldehidska skupina.

Iz svega toga izlazi, da je ovakva strukturska formula osobito podesna da prikaže kemijsku prirodu aldoheksoza. Budući da se u navedenim svojstvima podudaraju međusobno sve monoze, to odatle slijedi prema novijim nazorima, da one imaju nesamo jednu istu empirijsku formulu, nego i istu strukturnu formulu. Njihove su izomerije poradi toga s a m o s t e r e o i z o m e r i j e t. j. u njihovim su molekulama iste skupine različito smještene u prostoru. Ako uzmemo navedenu strukturnu formulu za sve aldoheksoze, to bi one trebale da pokazuju 32 optičke izomerije, i to s razloga, što prema takvoj strukturskoj formuli ima 5 asimetrijskih ugljikovih atoma ($2^5 = 32$), i to asimetrijski su ugljikovi atomi oni, što se nalaze u toj formuli kurzivno napisani, pa je zato ona ovakva:



Tako smo upoznali neke općenite rezultate iz nauke o strukturi i konfiguraciji monoza.

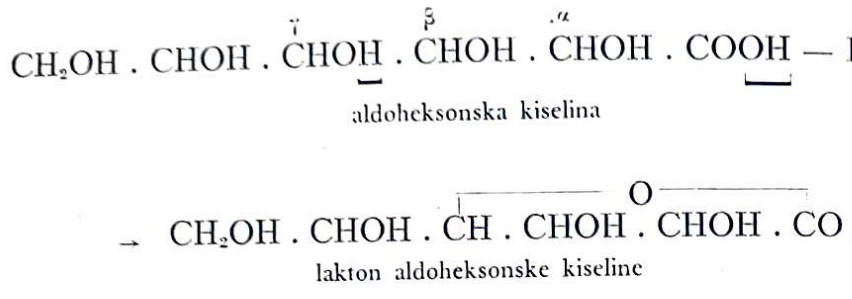
K tome ćemo dodati još nekoliko riječi o metodama za s i n t e t s k u p r i r e d b u m o n o z a. Monoze su naime takvi prosti sladori, za koje držimo, da kao osnovne opeke izgrađuju molekule svih ostalih ugljikovih hidrata. Dakako i onih, koji u živim bićima zauzimaju po svojoj količini i po svojoj biokemijskoj ulozi najznatnije mjesto. Istina, put, kojim ugljikovi hidrati postaju u prirodi, nije po svoj prilici identičan s putom, kako je sintetska organska kemija nastojala prirediti pojedine monoze. No ipak je s kemijskoga stajališta znatno, da upoznamo neke takve metode, jer nam tim putom jasnije izlazi na vidjelo kemijska priroda monoza. O postanju ugljikovih hidrata u bilju procesom, što ga zovemo asimilacija ugljičnoga dvokisa i vode, biće govora u posebnom poglavlju.

Sa biokemijskog stajališta interesantna je sinteza jedne monoze k o n d e n z a c i j o m f o r m a l d e h i d a ($H.C\lessdot^{H}_{O}$). Takvu smo kondenzaciju upoznali kod postanja aldola iz acetaldehida. Utjecajem vapnene vode na formaldehid može se prirediti sirupasta masa, slatka ukusa, koja na osnovi elementarne analize ima empirijski sastav $C_6H_{12}O_6$. Ta umjetna heksoza nazvana je f o r m o z a. Njen postanak možemo predočiti aldolskom kondenzacijom ovako:

$$CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . CHO$$

Analognu kondenzaciju možemo provesti i od akroleina. Dobiveni produkat nazvan je a k r o z a. Oba tako dobivena umjetna sladora jesu, kao i svi ostali sintetski spojevi, o p t i č k i i n a k t i v n i, jer opstoji jednaka mogućnost stvaranja desnoga i lijevoga oblika.

Kao drugu metodu za sintezu monoza možemo spomenuti t. zv. c i j a n h i d r i n s k u s i n t e z u. Ona se sastoji u tome, da se cijanovodikom najprije načini od jedne aldoze adicioni produkat. Tako možemo na pr. u jednu pentozu unijeti šesti ugljikov atom kao cijanovu skupinu (CN). Kako nam je iz organske kemije dobro poznato, tu skupinu možemo vrlo lako saponifikacijom pretvoriti u karboksilnu. U našem događaju dobićemo prema tome jednu jednobazičnu oksikiselinu sa 6 ugljikovih atoma u molekuli. Ona ima osim jedne karboksilne skupine još i 5 hidroksilnih skupina. Nama je poznato, da ovakve oksikiseline, gdje je hidroksilna skupina udaljena od karboksilne skupine, i u γ-položaju, prelaze pod izvjesnim uvjetima (isparivanje i kisela reakcija!) lako u laktone. Postanak našega laktona možemo ilustrovati ovako:



aldoheksonska kiselina

lakton aldoheksonske kiseline

Utječemo li na takav lakton natrijevim amalgamom u vodenoj otopini uz postepeni minimalni dodatak razrijeđene sumporne kiseline, to će doći do redukcije, i od njega će nastati u m j e t n o priređena aldoheksoza, ali u dvjema svojim antipodnim oblicima. Iz toga razbiramo, da cijanhidrinska sinteza služi za umjetnu priredbu monoza s većim brojem ugljikovih atoma u molekuli od monoza s manjim brojem! Kako smo rekli, te su sinteze bez sumnje drugojačije, negoli je put, kojim nastaju monoze, dotično od njih polioze u prirodi.

Monoze, u prvom redu aldoheksoze, jesu u centru nauke o ugljikovim hidratima. Mi smo upoznali općenitu kemijsku karakteristiku monoza, a jednako tako i mišljenja o njihovoj strukturi. Budući da su monoze opeke, od kojih su izgrađene bioze i polioze, to ćemo dakako i njihovu strukturu — koliko se to može — prikazati u vezi sa strukturom monoza. To ćemo učiniti kod prikazivanja pojedinih najistaknutijih prirodnih ugljikovih hidrata, na koje sada prelazimo.

NAJZNATNIJI PRIRODNI UGLJIKOVI HIDRATI.

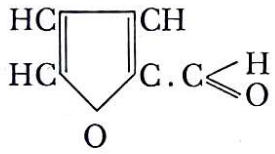
1. PENTOZE I PENTOZANI. To su sladori s 5 ugljikovih atoma u molekuli ($C_5H_{10}O_5$) i onda njihovi polimeri. Polimeri su nazvani pentozani. Najviše pentozana nalazi se u biljnom carstvu, i to, poglavito kao primjese prave celuloze u drvu i u slami. Kuhanjem takvih odrvenjelih dijelova, na pr. slame ili kukuruznih oružaka s razrijeđenom sumpornom kiselinom hidrolizuju se pentozani sve do pentoza, pa tako možemo pojedine pentoze prirediti. Glavna pentoza iz odrvenjelih biljnih dijelova zove se k s i l o z a. Da se vidi koliko ksiloze ima u nekim najpoznatijim drvenim dijelovima, iznijećemo jednu tabelu, u kojoj su hidrolizom odrvenjelih tvari cjelokupne količine sladora razvrstane u postocima na pojedine vrste sladora. Evo te tabele:

Vrsta sladora	jela	bor	breza	bukva
Pentoza (ksiloza) .	26,0%	24,8%	61,1%	73,9%
Glukoza	23,4%	21,4%	14,4%	20,1%
Galaktoza . . .	3,4%	4,2%	3,5%	0,1%
Manoza	24,6%	43,4%	7,1%	3,3%

Iz te tabele razbiramo, da ima pentozana relativno najviše u bukovu drvu. Priprema ksiloze iz odrvenjelih dijelova bilja, nije tako prosta stvar, kako se to u prvi mah čini. Treba iz hidrolizata odstraniti sve, što smeta k r i s t a l i z a c i j i ksiloze. Upravo zbog toga je ksiloza relativno skup preparat. On danas služi kod izvjesnih bakterioloških istraživanja, i jedan kilogram ksiloze (E. Merck) stoji 17.000 dinara. U našem institutu priredio je iz 27 kg kukuruznih suhih oružaka institutski asistent docenat dr. J. M i k š i ć 2½ kg potpuno čiste ksiloze. Taj posao zahtijeva naročitu istrajnost i vještinu.

Hoćemo li dokazati prisustvo pentoza, dotično pentozana, na pr. u slami, to je u tu svrhu najpodesnija furfurolska reakcija, i to, toliko većma, što heksoze i njihovi polimeri ne pokazuju te reakcije.

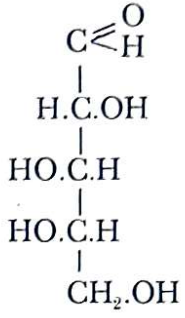
Da izvedemo furfurolsku reakciju za pentoze, prelijaćemo u tikvici, na pr. sasjeckanu slamu, s razrijeđenom sumpornom kiselinom. Na tu tikvicu stavićemo obično hladilo i sadržaj tikvice zagrijavati do vrenja. Nama već poznat spoj, furfurol ($C_5H_4O_2$), hlapljiv je, pa će se kod tako izvedene destilacije skupiti otopljen u vodi u predlošku. Da dokažemo njegovo prisustvo najzgodnije je, da izvedemo reakciju u destilatu anilinom, otopljenim u solnoj kiselini. Intenzivna crvena boja dokazuje nam prisustvo furfurola. O postanju samoga furfurola od pentozâ bilo je već prije govora u organskoj kemiji. Strukturska mu je formula:



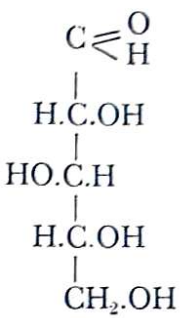
Pored te reakcije služi nam za ustanovljenje pentoza još analogna reakcija sa floroglucinom, otopljenim u jakoj solnoj kiselini (12% HCl). Ona se također vrši u destilatu, dobivenom na opisani način. Floroglucin u solnoj kiselini stvara sa furfurolom netopljiv talog furfurolfloroglucida. Izvedemo li tu reakciju tačno prema propisanom postupku, to možemo iz količine dobivenoga taloga izračunati količinu pentoze.

Pentoza ima i u životinjskom organizmu. Tako na pr. može se pentoza pojaviti u čovječjem urinu, pa onda govorimo o pentozuriji. Također i u našem udžbeniku o analizi mokraće opisano je, kako se dokazuje nazočnost pentoze u urinu.

Osim spomenute ksiloze u živim bićima ima od pentoza ($C_5H_{10}O_5$) još i arabinoza. One se javljaju kao lijeva ksiloza i kao lijeva arabinoza. Prema Emilu Fischeru njihova konfiguracija jeste ovakva:

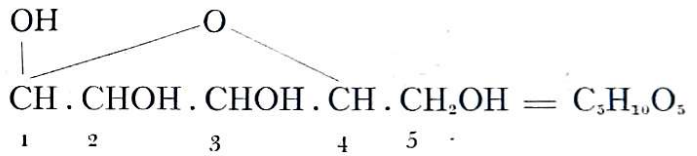


l-arabinoza



l-ksiloza

Prema novijim shvaćanjima strukture monoza — kako smo ih upoznali kod aldoheksoza — prikazujemo arabinozu i ksilozu ovakvom unutrašnjom strukturom:



Iz toga izlazi, da su te pentoze aldoze. Uopće sve su prirodne pentoze aldehidskoga karaktera. One pokazuju nama poznate općenite reakcije aldoza. Od ostalih aldoza razlikuju se poglavito po tom, što pokazuju opisanu furfurolsku reakciju, a i po tom, što ne mogu da provriju. Arabinozu najlakše priređuju, analogno kao i ksilozu, kuhanjem arapske gume, ili drugih biljnih sluzi, kao što je na pr. trešnjeva guma, s razrijedenim kiselinama. Osim lijeve arabinoze, ima u prirodi i racemične arabinoze, pa je upravo taj inaktivan oblik ona pentoza, koja je ponajprije otkrivena i u životinjskom organizmu, naročito kod pentozurije. No pentoza ima i u drugim organima. Tako na pr. osobito u suhoj tvari pankreasa, gdje može doseći i do 2,5%. Drukčije se u drugim organima kreću količine pentoza u suhoj tvari obično ispod 0,5%.

Ksiloza i arabinoza su kruta tjelesa, kristalizuju, bijele su boje, u vodi i u alkoholu se tope, a njihova je vodena otopina slatka ukusa. Lijevu ksilozu možemo razlikovati od arabinoze spomoću karakterističnih osazona, a naročito još i po

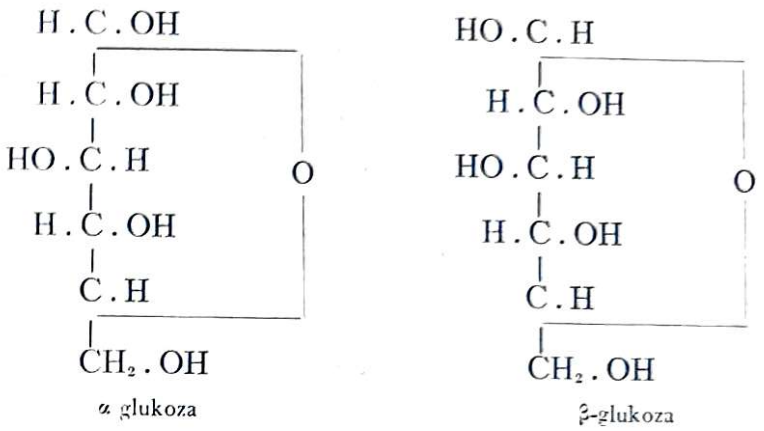
tome, što je lijeva ksiloza jasno lijevo optički aktivna, a arabinoza je inaktivna, t. j. racemična, pa se zato tek posebnom procedurom može rastaviti u desnu i lijevu arabinozu, analogno, kako smo čuli u organskoj kemiji o odjeljivanju vinskih kiselina.

2. NAJZNATNIJE PRIRODNE HEKSOZE I NJIHOVI DERIVATI. Prirodne heksoze ($C_6H_{12}O_6$) jesu aldoze, i to, desna glukoza, desna galaktoza i desna manoza i ketoze, a to je samo lijeva fruktoza. Te aldoze i ketoze jesu u nauci o ugljikovim hidratima s fiziološkoga gledišta od osobita značenja zato, što u promjenama ugljikovih hidrata u organizmima zauzimaju centralno mjesto. To vrijedi, u prvom redu, za glukozu.

a) D e s n a g l u k o z a. Ona je kao i sve ostale heksoze bijelo, kristalinsko tijelo, koje relativno lako kristalizuje. U vodi se topi, a vodena otopina je slatka ukusa. U alkoholu se teško otapa, a u etru se ne otapa.

O konfiguraciji heksoza bilo je već govora. Razbrali smo, kako prema najnovijem shvaćanju treba unutrašnju strukturu aldozâ smatrati kao neki oksid, t. j. da je aldehidski kisikov atom vezan za dva ugljikova atoma, i to, obično jednom valencijom, za prvi, a drugom valencijom, za četvrti ili peti ugljikov atom. Što se specijalno konfiguracije desne glukoze tiče, to prema novijem shvaćanju, koje se osniva poglavito na pojavi njezine mutarotacije, koju smo pojavu već spomenuli, opstoji desna glukoza u dva nova stereoizomerna oblika, što ih nazivaju α- i β-glukoza. Pošlo je za rukom, da se mogu prirediti oba takva oblika. Tako se iz vodene otopine glukoze ledi α-glukoza, a iz piridinske β-glukoza. One se poglavito razlikuju svaka svojim zasebnim kutom rotacije u s v j e ž e prirađenoj otopini (prva 119°, druga samo 19°). U vodenoj otopini obje te modifikacije pokazuju svaka svoju karakterističnu rotaciju: no ta se naskoro mijenja tako, da dolazi do ravnoteže između oba oblika. U tom stadiju iznosi kut specifične rotacije desne glukoze 52,8°.

Sve je to razlog, da jednom i drugom obliku d e s n e glukoze dajemo različitu unutrašnju strukturu, i to ovakvu:



Naročito je znatno, da su obje te modifikacije desne glukoze u biokemijskom obziru različite. Tako na pr. iz krvi, gdje se javlja glukoza kao krvni slador i gdje normalno treba da opstoji u relativno malenoj količini (0,05—0,1%) iščezava α-glukoza brže, negoli β-glukoza. Prvi oblik uopće je reaktivniji i lakše se kemijski mijenja.

Prema prirodnom svom nalazištu desna glukoza ima različita imena. Budući da je najviše ima u grožđu, to je obično nazivaju g r o ž đ a n i slador. Zbog toga, što se javlja u krvi ima ona ime i k r v n i s l a d o r, a jer je ona onaj oblik sladora, koji se kod sladorne bolesti javlja patološki u mokraći, ima ona ime i m o k r a ć n i s l a d o r. Time dakako nijesu iscrpana sva prirodna nalazišta, u kojima ima desne glukoze, jednako u biljnim, kao i u životinjskim organizmima. Što se potonjih tiče, možemo na pr. navesti, da desne glukoze ima pače i u staklastom tijelu našega oka, a najviše u jetrima i mišićima, pače i u znoju. Zbog desne njene optičke aktivnosti nazivamo desnu glukozu još i d e k s t r o z a.

Osobito je znatno, da je desna glukoza produkat, što nastaje hidrolizom bioza i polioza. Tako proizvode, bilo dijelom, bilo jedino kao produkat hidrolize, desnu glukozu običan slador (saharoza), mliječni slador (laktoza), maltoza, a od polioza skrob, glikogen i celuloza. Upravo poradi toga, desna je glukoza u mijeni ugljikovih hidrata u organizmima u centralnom

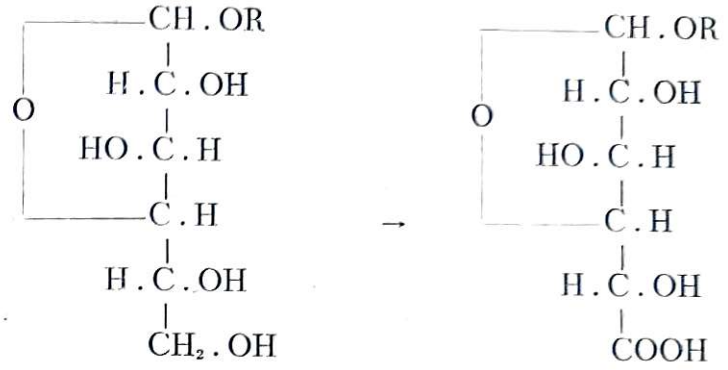
položaju! Mi zamišljamo, da iz nje nastaju u organizmima navedene polioze p o l i m e r i z a c i j o m! Utjecanjem pak hidrolitskih agensa, t. j. kiselina i fermenata, nastaju iz navedenih polioza proste molekule desne glukoze.

Jedno je njeno svojstvo od osobita značenja, a to je, da vrlo lako f e r m e n t u j e i l i v r i j e. O vrenjima i njihovim uzročnicima, što ih zovemo fermenti ili encimi, govorićemo u posebnom poglavlju. No već sada ćemo istaći, da desna glukoza ili grožđani slador ne može jedino provreti tako, da kod toga nastane obični alkohol — to je najčešći slučaj — nego da vrenjem desne glukoze, uz posebne uvjete, mogu nastati i drugi produkti, naročito mliječna ($C_3H_6O_3$) i maslačna kiselina ($C_3H_7 . COOH$).

Desna glukoza, kao reprezentant aldoza, pokazuje sve karakteristične reakcije aldoza. One su upravo na desnoj glukozi najsvestranije proučene u kvalitativnom i u kvantitativnom obziru. Od vrlo je velikoga praktičnog značenja, jednako u tehnici kao i u medicini, da se može što tačnije odrediti količina desne glukoze u različnim tekućinama i sokovima. Zato nalazimo i u našoj trećoj knjizi Kemije analitske metode za kvalitativno i kvantitativno ustanovljenje desne glukoze, naročito u čovječjoj mokraći.

Što se odnosi na kemijsku prirodu desne glukoze, to ćemo još navesti, da se od nje i umjetno, a i u organizmu mogu prirediti neki karakteristični derivati. Ona se može na pr. metilovati i acetilovati, pa tako nastaju produkti, koji unose svijetlo u unutrašnju strukturu desne glukoze. Pod utjecajem lužine raspada se desna glukoza već za hlada u mliječnu kiselinu, a interesantno je, da kod nešto povišene temperature nastaje nešto malo pirokatehina.

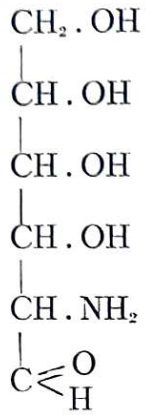
Znatan produkat desne glukoze jeste g l u k u r o n s k a k i s e l i n a ($C_6H_{10}O_7$). Njezino postanje objašnjavamo tako, da iz desne glukoze najprije nastane jedan prosti glukozid, kao što je na pr. metilni glukozid, a onda dolazi lako do oksidacije primarne alkoholske skupine u tom glukozidu u karboksilnu skupinu. Ta se oksidacija može strukturski predočiti ovako:



glukozid — združena glukuronska kiselina

To znači, da se glukoza najprije veže sa spojem, koji ima u sebi jednu hidroksilnu skupinu. U najprostijem slučaju, na pr. s metilnim alkoholom, u metilni glukozid ($R = CH_3$). Takav glukozid l a k o se onda oksiduje u kiselinu. Kod toga ostane novi pridošli radikal u glukozidu (R) nepromijenjen, a samo primarna alkoholska skupina ($CH_2 . OH$) prijeđe u karboksilnu (COOH). Tako nastali spoj zove se z d r u ž e n a g l u k u r o n s k a k i s e l i n a. U tom obliku ima glukuronske kiseline i u organizmu. Poradi toga je postanje združenih glukuronskih kiselina od značenja za biokemijske procese i u našem tijelu, pa se na pr. mnogi lijekovi, koji imaju u sebi hidroksilne skupine, javljaju u našoj mokraći združeni s glukuronskom kiselinom. Sama je glukuronska kiselina, u čistu stanju, sirupasta tekućina, koja kuhanjem lako prelazi u lakton. Redukcijom s natrijevim amalgamom nastaje iz glukuronske kiseline desna glukoza.

Još je jedan derivat desne glukoze biokemijski znatan. To je g l u k o z a m i n, derivat glukoze, u kojem se namjesto jedne hidroksilne skupine, i to one, koja se nalazi na susjednom ugljikovu atomu do aldehidske skupine, nalazi jedna a m i n o s k u p i n a (NH_2). Strukturu glukozamina možemo napisati ovako:



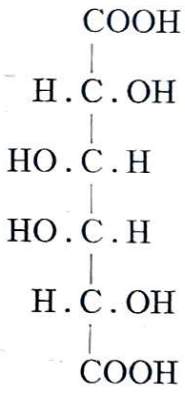
Taj aminoderivat glukoze poznat je kao produkat hidrolize nekih vrsta bjelančevina, naročito iz grupe mucina. Glukozamin priredio je E. Fischer i umjetno preko desne arabinoze. Najobičnije imamo taj preparat, vezan za solnu kiselinu kao t. zv. klorhidrat ($C_6H_{11}NH_2O_5 . HCl$). To su sjajni monoklinski leci, tope se u vodi, a imaju slatko slan ukus. Vodena je otopina desno optički aktivna. Kvaščeve gljivice ne dovode je u vrenje. Reaguje s Fehlingom pozitivno, a jednako tako stvara s fenilhidrazinom glukosazon, ali u dosta malenoj količini. S glukozaminom sastaćemo se još i kod proteina ili bjelančevina.

b) Desna galaktoza. To je također aldoza ($C_6H_{12}O_6$), za koju držimo, da je po svojoj modernoj strukturskoj formuli, kao unutrašnji oksid, analogna desnoj glukozi. No desne galaktoze nema kao takve u organizmima, nego ona nastaje raspadanjem, u prvom redu mliječnoga sladora ili laktoze ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Osim toga, a to je biokemijski znatno, desna galaktoza može se izolovati iz nekih spojeva, što ih vrstamo među fosfatide i lipoide, a nalaze se poglavito u tkivu mozga. Ti se spojevi zovu još i cerebrozidi, pa zato zovemo desnu galaktozu još i cerebroza. Iz svih tih spojeva, a najlakše iz laktoze, dobivamo desnu galaktozu hidrolizom, spomoću razrijeđene sumporne kiseline, kod 120° C.

Uzmemo li u tu svrhu mliječni slador, to će nakon hidrolize ostati desna galaktoza otopljena u vodi. Ako tu vodenu

otopinu tačno neutralizujemo barijevim hidroksidom, isparujemo i dodajemo nešto galaktoze (bezvodne!), to će se izlučiti kristali desne galaktoze. Kristali su bezvodni samo onda, kad ih priredimo iz alkoholske otopine; iz vodene otopine priredeni sadržavaju jednu molekulu kristalne vode ($C_6H_{12}O_6 . H_2O$). Otopljeni u vodi pokazuju desnu optičku aktivnost, i kut specifične rotacije iznosi 80,60°.

Prema tome ne razlikuje se desna galaktoza od desne glukoze po svojoj optičkoj aktivnosti. No ona se razlikuje od desne glukoze, kao i od ostalih heksoza, svojim karakterističnim osazonom. Zatim razlikujemo je još po tome, što oksidovana dušičnom kiselinom prelazi desna galaktoza u sluznu kiselinu ($C_6H_{10}O_8$). Sluzna je kiselina dvobazična, pa je prikazujemo ovakvom strukturskom formulom:



Zato služi priprema sluzne kiseline od jedne aldoheksoze kao dokaz, da je to galaktoza. U tu svrhu oksidujemo galaktozu s 12 puta tolikom količinom dušične kiseline, specifične težine 1,15, polako na vodenoj kupelji sve dotle, dok se dušična kiselina potpuno ne ispari. Nakon ohlađenja preostane sirupasta masa, koju pomiješamo s vodom i nakon toga — jer se sluzna kiselina ne topi u vodi — saberemo sluznu kiselinu na filtru. Osušena, ona je mikrokristalinski prah, nalik na pijesak. Ne topi se niti u alkoholu niti u etru. Podvrgnemo li njezinu amonijevu sol suhoj destilaciji, to nastaje iz nje pirol. Taj ćemo poznati tako, da s njime stavimo u doticaj čamovu

trijesku nakvašenu solnom kiselinom. Ta će se trijeska obojati crvenovioletno.

c) Desna manoza. To je također jedna prirodna aldoza ($C_6H_{12}O_6$). Doduše niti ona se kao takva ne nalazi gotova u prirodi, ali ima u biljnom carstvu, na pr. u ljuskama oraha koščaka jedna polioza, koja hidrolizom stvara aldozu, a ta se po svojim svojstvima ne pokriva posve s dosada prikazanim aldozama. No ona je identična s onakvom aldozom, što je dobijemo opreznom oksidacijom šestorovaljanoga alkohola manita ($C_6H_{14}O_6$), koji se također nalazi u bilju (na pr. u crnom jasenu!). Zato se i zove ova aldoheksoza desna manoza. Priređena iz manita ona je tvrda higroskopna masa i topi se u vodi, a njena vodena otopina lako prelazi u vrenje.

Dalje je desna manoza karakterizovana time, što se njen hidrazon, t. j. spoj s jednom molekulom fenilhidrazina, teško topi u vodi, dok se hidrazoni ostalih heksoza u vodi lako tope. Naprotiv osazon desne manoze, identičan je s osazonom desne glukoze. Oksidacijom desne glukoze nastaje najprije desna manonska jednobazična kiselina, koja daljnom oksidacijom prelazi u dvobazičnu desnu manonsku sladornu kiselinu. Interesantno je, da nam jednobazična desna manonska kiselina može poslužiti za pretvaranje desne manoze u desnu glukozu. Zagrijavamo li tu kiselinu s kinolinom u autoklavu, ona će djelomično prijeći u stereoizomernu desnu glukonsku kiselinu. Načinimo li od te njen lakton, to ćemo redukcijom toga laktona dobiti desnu glukozu. Iz svega toga izlazi, da su desna manoza i desna glukoza vrlo blizu jedna drugoj. No ipak nijesu to posve identični sladori!

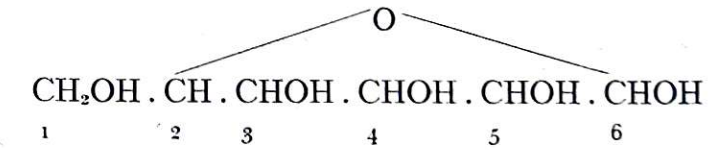
d) Lijeva fruktoza. Sve dosad opisane heksoze jesu aldoze. No u prirodi ima i jedna heksoza — kako smo već spomenuli — a ta je po svojoj strukturi ketoza ($C_6H_{12}O_6$). To je lijeva fruktoza ili voćni slador. Ime joj potječe odatle, što se nalazi u zrelu voću, i to obično kao pratilica desne glukoze. Kao takva pratilica ona je bitna sastojina i pčelina meda, te je on prema tome smjesa desne glukoze i lijeve fruktoze. To će reći, pčelin je med prirodan invertni slador. Pod invertnim sladorom razumijevamo naime takvu umjetno priređenu

mješavinu, što je dobijemo utjecajem razrijeđenih kiselina na vodenu otopinu najobičnije prirodne bioze, a to je običan slador ili saharoza. Još treba istaći, da ima i takvih polioza, koje su karakterizovane time, da kod hidrolize stvaraju, kao zaključni sladorni produkat, samo lijevu fruktozu. Takva je polioza na pr. inulin. On se nalazi kao rezervna hrana mjesto skroba u gomoljima nekog bilja, kao na pr. u gomoljima dalije.

Iz bilja dolazi lijeva fruktoza i u životinjski organizam. Kod obilnoga hranjenja voćem javlja se ona kod nekih individuuma u mokraći, što više ima i takvih dijabetičara, kod kojih se kao jedini slador u mokraći javlja lijeva fruktoza (fruktozurija). Također u drugim tjelesnim tekućinama može se naći lijeva fruktoza.

Izolujemo li bilo iz kojega prirodnog produkta lijevu fruktozu, pa je nastojimo prirediti u čistu stanju, to ćemo razbrati, da je to bijela kristalinska tvar, i nju vrlo teško možemo dovesti do kristalizacije. Topi se u vodi, ali joj je topljivost ipak nešto manja od topljivosti desne glukoze. Vodena je otopina optički lijevo aktivna. Ipak ćemo naći u kemijskim knjigama uz prirodnu fruktozu slovo *d* (dakle d-fruktoza)! Ta oznaka stoji u vezi s genezom lijeve fruktoze i upućuje nas na to, da je Emilu Fischeru pošlo za rukom lijevu fruktozu sintetski prirediti iz desne glukoze. Zato se i ona, kao i svi produkti dobiveni iz desne glukoze, kao izlazne tvari, označuje slovom *d*. Još ćemo spomenuti, da je otopina lijeve fruktoze slatka ukusa i da lako vrije.

Lijevu fruktozu, kao ketozu, označujemo ovakvom strukturskom formulom:



No da je ona zaista ketoza, uglavićemo najzgodnije time, što oksidacijom nećemo iz nje dobiti kiselinu sa 6 ugljikovih atoma, nego kiseline — kako je to uopće kod ketona — s ma-

njim brojem ugljikovih atoma. Izvršimo li tu oksidaciju na pr. živinim oksidom u prisustvu barijeva oksida, dobićemo kod toga glikolnu kiselinu ($CH_2 . OH . COOH$) i trioksimaslačnu kiselinu [$CH_2OH . (CH . OH)_2 . COOH$]. Ketonsku prirodu lijeve fruktoze možemo još uglaviti i nama već poznatom cijanhidrinskom sintezom. Utječemo li cijanovodikom na lijevu fruktozu unijećemo u nju sedmi ugljikov atom, kao cijanovu skupinu, koja se može osapuniti u karboksilnu skupinu. Ta karboksilna skupina neće biti vezana za krajnji ugljikov atom, nego za drugi od kraja. O tom se možemo uvjeriti, ako tako dobivenu heptonsku kiselinu zagrijavanjem jodovodičnom kiselinom pretvorimo u heptilsku kiselinu. Ona će imati takvu strukturu, da je možemo nazvati metil-normalna-butiloctena kiselina, t. j. biće ovakva:

$$CH_3 . (CH_2)_3 . \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CH_3$$

Kao ketoza prelazi lijeva fruktoza vrlo lako i u velikoj količini u furfurol, koji poznajemo po nama već poznatim reakcijama. Kao osobito karakteristična reakcija za raspoznavanje lijeve fruktoze služi nam reakcija od Selivanova. Ona se izvodi malenom količinom lijeve fruktoze tako, da se ona rastvori u 12% solnoj kiselini, a onda dođe na dva dijela fruktoze u takvoj otopini jedan dio rezorcina i jednako veliki volum dimljive solne kiseline. Ugrijemo li naglo tu mješavinu, to će ona biti lijepe eozinove crvene boje, a kad se ohladi oboriće se crven amorfni talog.

Mi smo prirodnu fruktozu uvijek nazivali lijevom fruktozom zato, da apostrofišemo njenu lijevu optičku aktivnost, koja je osobito intenzivna; kut specifične rotacije iznosi kod nje 92,25°. Upravo poradi te lijeve optičke aktivnosti zove se prirodna fruktoza još i levuloza.

3. BIOZE ILI DISAHARIDI. Među prirodnim biozama ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ima ih, koje su od velikoga značenja za biokemiju i tehniku. To su u prvom redu obični slador ili saharoza, mliječni slador ili laktoza, sladni slador ili maltoza, i napokon, celulozin slador, celobioza ili izomaltoza. Sve te bioze imaju zajedničku empirijsku formulu $C_{12}H_{22}O_{11}$, pa zato držimo, da su njihove molekule nastale iz dviju molekula heksoza prema ovakvoj shemi:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$$

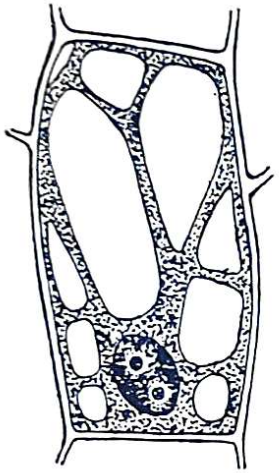
Obrnuto, navedene se bioze raspadaju hidrolizom u dvije molekule heksoza. Te heksoze mogu biti, bilo istovrsne, bilo raznovrsne. Za fizička i kemijska svojstva bioza vrlo je potrebno da znamo, kako su u njima međusobno strukturski povezane dvije molekule heksoza. To ćemo prikazati kod pojedinih bioza, a sad ćemo samo istaći, da nam u tom smjeru daje direktivu pojava, što jedne bioze mogu redukovati Fehlingovu otopinu, a druge ne. Razlog je tome nesumnjivo u unutrašnjoj njihovoj strukturi! Još ćemo spomenuti, da je doduše pošla za rukom sinteza nekih bioza, no to nijesu naprijed navedene prirodne bioze.

a) Obični slador ili saharoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$). To je slador, koji nam služi obično za pripremu jela. Kako se vadi tehnički iz sladorne repe ili iz sladorne trske, nazivamo ga još i trskin slador ili repin slador. No iz toga ne izlazi, da se on nalazi samo u navedenim biljkama. Običnoga sladora ima uopće u slatkim dijelovima bilja, naročito u cvjetovima i plodovima.

Kako smo rekli, tehnički vade obični slador iz sladorne trske i iz sladorne repe. U našim krajevima ne raste sladorna trska, pa ćemo zato ukratko prikazati, kako dobivaju slador iz sladorne repe. S obzirom na sladornu trsku spomenućemo samo to, da u kolonijama, gdje raste sladorna trska, i to naročito na Javi i Kubi, najprije zdrobe stabljike sladorne trske među teškim željeznim valjcima i tako dobivaju gusti sok, u kojem se nalazi običan slador. Vađenje sladora iz toga gustog soka uglavnom je analogno vađenju sladora iz sladorne repe.

Slador se nalazi otopljen u staničnom soku sladorne repe. On ne može izaći iz stanica, jer mu ne da protoplazma, što sa

sviju strana zatvara vakuole, u kojima se nalazi stanični sok (vidi sliku!) Dođe li pak sladorna repa u vodu od 80—90° C, to će se protoplazma promijeniti, ona će uginuti, zgrušati se i na njoj će se pokazati nježne pukotine, kroz koje slador može lako difundovati, izaći. Da se to još olakša, razreže se sladorna repa posebnim strojevima u tanke kriške od neko 2—3 mm debljine.



Slika 29. Biljna stanica s velikim vakuolama.

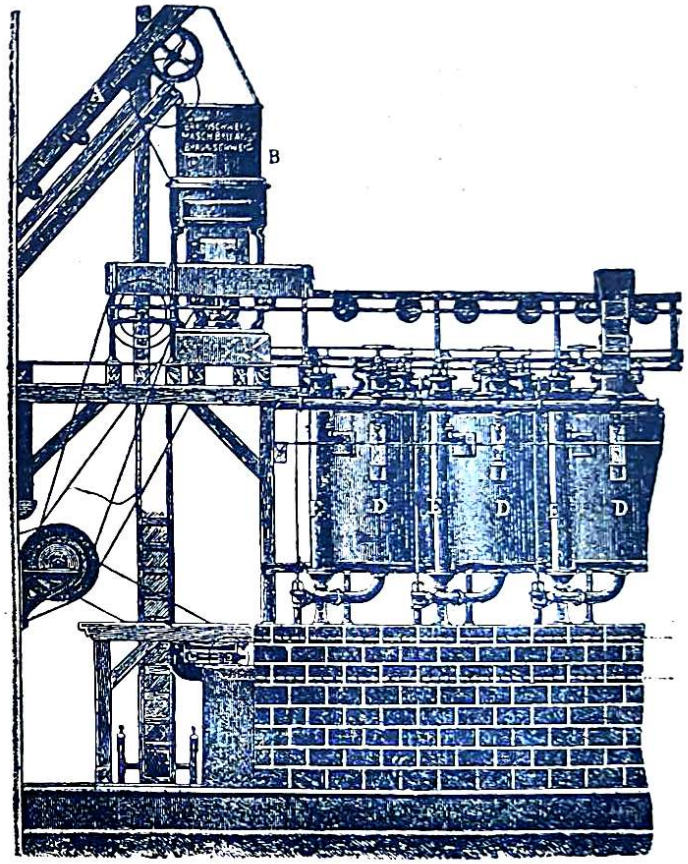
Da se pak difuzija izvrši sa što manje vode i što potpunije, to se spomenute kriške sladorne repe metnu u željezne cilindre, zvane difuzeri, gdje se izlužuju vodom tako, da svježa voda dolazi uvijek u difuzer, u kojem se već nalaze kriške, što su najvećma iscrpane. Sok, najbogatiji sladorom, dolazi napokon u cilindar, koji je upravo napunjen svježim kriškama sladorne repe.

Tako dobivaju sok, tekućinu, koja ima otprilike toliko sladora, koliko i sama sladorna repa, naime 12—15%. S tim sokom postupaju dalje ovako:

Dodaju mu najprije vapna. Time postizavaju dvoje. U jednu ruku, vapnom se obaraju slobodne kiseline, što ih je također voda izvukla iz sladorne repe, kao na pr. oksalna kiselina, četrunova kiselina itd. One bi kod zagrijavanja soka, u svrhu da se izluči i iskristalizuje običan slador, invertovale saharozu na invertni slador, t. j. na levulozu i dekstrozu. U drugu ruku, obaraju se vapnom fosfati, proteini i boje, što ih je zajedno sa sladorom izvukla voda iz krišaka sladorne repe. No kod toga se jedan dio vapna v e ž e i za slador, t. j. nastaje spoj kalcija sa saharozom, t. zv. kalcijev saharat. Da se taj rastvori, uvodi se u sok ugljični dvokis, koji veže za sebe kalcij iz kalcijeva saharata kao kalcijev karbonat.

Sad filtrovanjem i pritiskom odijele talog od tekućine, u kojoj preostaje uglavnom slador, otopljen u vodi, pored

nekih nuzsastojina i onečišćenja: još uvijek ima u njemu spoj kalcija sa sladorom, kalcijev saharat. Da iz otopine dobiju što veću količinu sladora, isparuju je kod relativno niske temperature. To postizavaju smanjenjem tlaka nad otopinom.



Slika 30. Sistem difuzera za izlučivanje sladora.

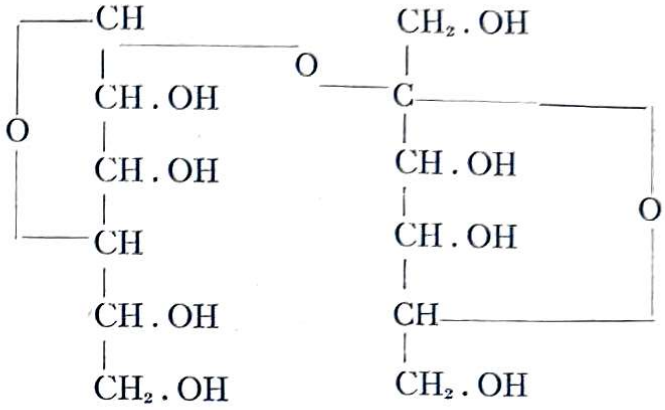
u t. zv. vakuum-tavama. Tekućina se zgušćuje i zove se gusti sok. U taj sok uvode ponovo ugljični dvokis, da se izluči kalcij iz saharata; stvoreni se kalcijev karbonat opet otfiltruje. Sad kuhaju gusti sok dotle, dok se obilno ne počnu izlučivati kristali sladora. Kod ohlađivanja nastavlja se kristalizacija tako, da naposljetku imamo samo k r i s t a l e sladora pored

guste tekućine, zvane sirup. Centrifugisanjem odjeljuju sirup od kristala. No u sirupu ima još uvijek dosta sladora, katkada preko 50%. Zato ga stavljaju u posude, koje se neprestano okreću i tresu; zbog toga još se dosta sladora izlučuje iz sirupa, u obliku kristalića. Sirup iz kojega slador neće više da se obara, zove se melasa i služi za dobivanje spirita; slador, što je još preostao u njemu, može se posebnim postupkom dovesti u nama poznato alkoholsko vrenje.

Sabrani kristalići sladora nijesu još posve čisti. Oni su smeđežuti i imaju na sebi sirupa. Da se očiste, slador se rafinuje, t. j. kristaliće ponovo otapaju u čistoj vodi, otopinu filtruju preko uglja od kostiju. Taj koštani ugalj vuče na sebe i boju. Onda ponovo tekućinu isparuju do kristalizacije u vakuum-tavama. Tako rafinovani slador šalje se u trgovinu i služi za jelo; relativno najviše sladora troše kulturni sjevernjaci (Holandezi, Englezi i Švedani.)

Obični slador kristalizuje u velikim monoklinskim lecima. Tali se kod 160° C, a kod daljega zagrijavanja posmeđi i stvara t. zv. karamel. U vodi se vrlo lako topi, tako da u 100 dijelova zasićene otopine ima 67 dijelova sladora kod obične temperature (20° C). Optički je jako desno aktivan: stupanj specifične optičke aktivnosti iznosi +66,5°. Raspada se lako u dekstrozu i levulozu, a kako potonja (levuloza, $\alpha_D = -92{,}25°$) ima veći stupanj optičke aktivnosti od dekstroze (dekstroza $\alpha_D = +53°$) prelazi kod inverzije običnoga sladora optička aktivnost postepeno iz jake desne u lijevu. Odatle i naziv inverzija, preobraćaj optičke aktivnosti. Iz saharoze može se umjetno — hidrolizom razrijeđenim kiselinama — načiniti sirupasta mješavina, invertni slador, a to je umjetni med.

Budući da saharoza, otopljena u vodi, nema sposobnosti da redukuje bakar iz Fehlingove otopine, to odatle zaključujemo, da su njene molekule građene tako, da u njima nema aktivne aldehidske skupine. Zato strukturu saharoze ($C_{12}H_{22}O_{11}$) predočujemo ovako:



Takvu vezu, što je pokazuje saharoza, možemo nazvati dikarbonilska veza i ona je razlog, što saharoza ne redukuje Fehlingovu otopinu. No mi je možemo brzo i lako hidrolizovati kuhanjem s razrijeđenim kiselinama, pa će nastali produkti pokazati jasnu pozitivnu reakciju s Fehlingom. Naprijed navedena struktura saharoze odgovorna je i zato, što saharoza nestvara osazon. Tek u najnovije vrijeme pošla je za rukom i takva sinteza saharoze, koja je saglasna s navedenom strukturom. Prije te sinteze bilo je potrebno dokazati, da se u saharozi ne nalazi obična fruktoza, za koju možemo reći, kako smo to kod fruktoze i napisali, da ima amilenoksidski vez. Fruktozin preostatak u saharozi — kako vidimo — ima butilenoksidski vez.

Sve to daje saharozi, kao biozi, poseban njen kemijski karakter. U biokemijskom obziru još treba istaći, da je saharoza samo biljni produkat. U našim probavnim organima ona se hidrolizuje, a interesantno je, da se molekule saharoze raspadnu u svoje komponente i onda, kad saharozu direktno uštrcamo u krv. Prema tome i naša krv ima u sebi faktore, što ih zovemo fermenti ili encimi, koji taj biljni slador nastoje da što prije pretvore u komponente, u prvom redu u desnu glukozu, kao tipski životinjski slador, koji naša krv i stanice našega organizma normalno dalje obrađuju.

b) Mliječni slador ili laktoza. Ta je bioza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) jedini slador, koji nastaje samo u životinjama.

Zove se mliječni slador zato, što se nalazi kao glavna sastojina, iz područja ugljikovih hidrata, u mlijeku sisavaca. Poradi toga je biokemijska vrijednost toga sladora, s obzirom na biokemiju čovjeka, potpuno jasna. Čovječje mlijeko ima toga sladora 5—6,5%. U kravljem mlijeku ima ga 4—5%. Osim toga ima mliječnoga sladora i u kolostrumu, a i u mokraći trudnica i rodilja, kad im se zaustavi mlijeko.

Za pripremu mliječnoga sladora služi t. zv. slatka surutka, koja preostaje kod pravljenja sira od slatkoga mlijeka. Ponajprije se zagrijavanjem uklanjaju iz te surutke još preostali proteini (kasein); oni naime koagulišu kod toga, zgrušaju se, pa ih možemo otfiltrovati. Filtrat isparujemo do sirupaste tekućine, iz koje se stajanjem počnu izlučivati leci mliječnoga sladora. Oni još nijesu posve čisti, pa ih — ako želimo dobiti posve čist mliječni slador — opet otopimo u vrućoj vodi, procijedimo otopinu kroz životinjski ugalj, da se odboji i potom ponovo zagrijavamo do kristalizacije. Mliječni slador, što ga dobivamo u trgovini, nije posve čist, no lako ga čistimo na naprijed spomenuti način, koji se zove prekristalizacija.

Mliječni slador stvara velike kristale s kristalnom vodom, koju gube tek kod 145—150° C. Mliječni se slador dosta lako topi u vodi (jedan dio u šest dijelova vode!). Vodena je otopina slabo slatka ukusa, a pokazuje desnu optičku aktivnost (kut specifične rotacije = +52,53°). Za razliku od svih ostalih prostih sladora, mliječni se slador u jaku alkoholu i etru ne topi.

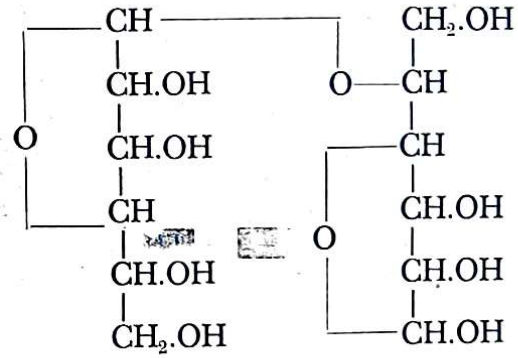
Već kuhanjem vodene otopine, a još većma zagrijavanjem nad 100°, ili dodatkom razrijeđenih kiselina, lako se i brzo raspada mliječni slador tako, da svaka njegova molekula primi u sebe jednu molekulu vode, a produkti hidrolitskoga raspadanja jesu d e s n a g l u k o z a i d e s n a g a l a k t o z a. Prisustvo desne galaktoze dokazujemo nama već poznatom pretvorbom galaktoze u sluznu kiselinu.

Utječemo li s lužinom na mliječni slador, to u vodenoj tekućini kuhanjem postaje od njega mliječna i mravinja kiselina. Taljenjem mliječnoga sladora lužinom dolazimo do jantarne kiseline.

Kako dokazujemo prisustvo mliječnoga sladora u mokraći, naći ćemo opisano u našoj trećoj knjizi Kemije kod analize mokraće.

Na ovome mjestu spomenućemo od kemijskih svojstava još poglavito ona, koja nam objašnjavaju unutrašnju strukturu mliječnoga sladora. Ponajprije, otopine mliječnoga sladora već za hlada, a još više zagrijavanjem žestoko redukuju Fehlingovu otopinu. Zatim od čista mliječnoga sladora lako je prirediti njegov karakterističnu osazon i napokon mliječni slador ne prelazi doduše u alkoholsko vrenje pod utjecajem kvaščevih gljivica (Saccharomyces), nego pod utjecajem drugih vrsta gljivica, kao što su Torulaceae. Poradi toga priređuju neki pastirski narodi alkoholsko piće od mlijeka (kumis, kefir itd.).

Iz svega toga izlazi, da mliječni slador ima drugojačiju unutrašnju vezu negoli saharoza, pa zato prikazujemo strukturu l a k t o z e ovako:



Takvu vezu nazivamo monokarbonilskom vezom i iz nje razbiramo, da u laktozi n i j e p o s v e u n i š t e n a l d e h i d s k i karakter; ona ima neoštećenu takvu skupinu, kakva se nalazi u aldozama, koja se javlja kao aldehidska skupina. To je u naprijed napisanoj strukturi posljednji ugljikov atom u desnoj polovini molekule i sve ono, što je za nj vezano.

Napokon ćemo još spomenuti, da je laktoza znatna još i zato, što je to prvi ugljikov hidrat, što ga primamo kao hranu s majčinim mlijekom.

c) Maltoza ili sladni slador. Sama čista maltoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) kristalizuje u finim, bijelim iglicama i pokreće ravninu polarizovanoga svijetla jako nadesno. Razlikuje se pak od saharoze osobito time, što pokazuje sve reakcije pravih sladora. Zato drži E. Fischer, da su se dvije molekule dekstroze tako združile u jednu molekulu maltoze, da kod toga nijesu postradale one skupine atoma, koje su razlog reakcijama, što ih pokazuju pravi sladori. Naprotiv su se kod izgradnje saharoze iz dekstroze i levuloze trebale upravo te skupine da promijene!

Prema tome i maltoza ima analogan monokarbonilski vez, kao i laktoza.

Maltoza ne nalazi se gotova u bilju onako, kao običan slador, nego nastaje tek kao stepenica u izgradnji i razgradnji molekula poliozâ, u prvom redu skroba i glikogena. Kod skroba događa se to i pod utjecajem dijastatskih fermenata. Zato se maltoza stvara, na pr. u ječmu, koji je počeo klijati. Takav slatki ječam upotrebljava se na pr. za varenje piva i zove se slad, a slador, što ga možemo u čistu stanju izlučiti iz slada, naša je maltoza. Zato smo ga i nazvali sladni slador. Maltoza je dakle znatan slador samo kao t. zv. intermedijski produkat kod pretvaranja skrobnih tjelesa. Maltoza se naime lako i brzo raspada odmah dalje, i to, iz jedne njene molekule nastaju u prisustvu vode dvije molekule dekstroze, to jest d-grožđanoga sladora, dotično ona nastaje iz njih.

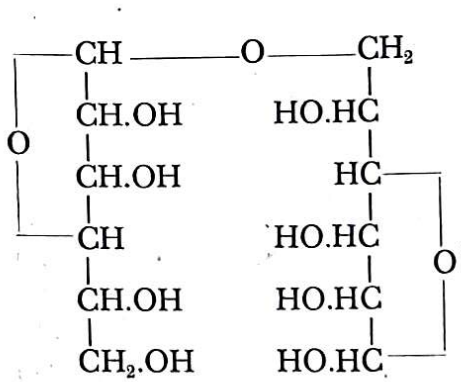
Maltoza je karakterizovana time, da redukuje Fehlingovu otopinu i da s fenilhidrazinom stvara svoj posebni osazon. Taj se osazon (maltosazon) u vrućoj vodi mnogo lakše topi negoli glukosazon, pa ga zato možemo odijeliti od njega frakcionovanom kristalizacijom. Jednako tako možemo odijeliti glukozu od maltoze i na osnovi toga, što ima nekih saharomiceta, kao što je na pr. Saccharomyces Marxianus ili Ludwigii, koji utječu na glukozu, a maltozu ostavljaju neoštećenu.

Naposljetku još ćemo spomenuti, da je maltoza konstatovana u mokraći kod bolesti pankreasa, zatim u tankom crijevu i u svježim jetrima. Drži se, da je njeno značenje u biokemiji čovjeka i životinja sporedne prirode, t. j. da nije u direktnoj vezi s normalnim stvaranjem i rastvaranjem glikogena.

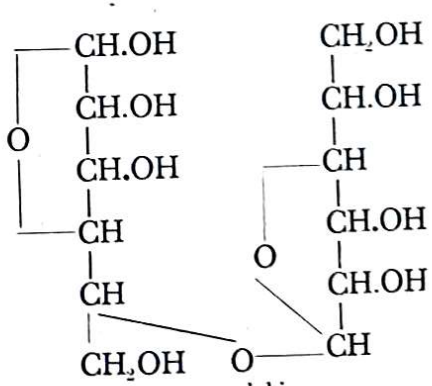
d) Izomaltoza i celobioza. To su također dvije bioze, za koje se drži, da su dosta blizu maltoze, ali da nijesu s njome identične. Izomaltoza nađena je u krvi i u jetrima. Priredena je kristalizacijom iz drvne žeste u čvrstim kristalima ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$). Optički je jako desna. Redukuje Fehlingovu otopinu. Vrije relativno teško i polako pod utjecajem kvasca. Odlikuje se i dokazuje spomoću njena karakterističnog osazona.

Utječemo li na celulozu, kakva se na pr. nalazi u švedskoj hartiji za filtrovanje ili u pamuku, s anhidridom octene kiseline i koncentrovanom sumpornom kiselinom, to ćemo dobiti oktacetilderivat jedne bioze. Osapunimo li taj oktacetilderivat alkoholskom kalijevom lužinom dobićemo samu tu biozu. Ona je nazvana, poradi svoga postanja iz celuloze, najraširenije biljne polioze, celobioza.

Celobioza stvara hidrolizom samo glukozu jednako onako, kao i maltoza. No poredimo li ostala svojstva maltoze i celobioze, to izlazi na vidjelo, da maltoza i celobioza nijesu potpuno jednake bioze. Maltoza je produkat raspadanja skroba, a celobioza jeste produkat raspadanja celuloze. Polazeći od tih prirodnih polioza organski je kemičar Irvine procesom metilovanja došao do takvih produkata, na osnovi kojih možemo postaviti strukturske formule za maltozu i celobiozu. One su ovakve:



maltoza



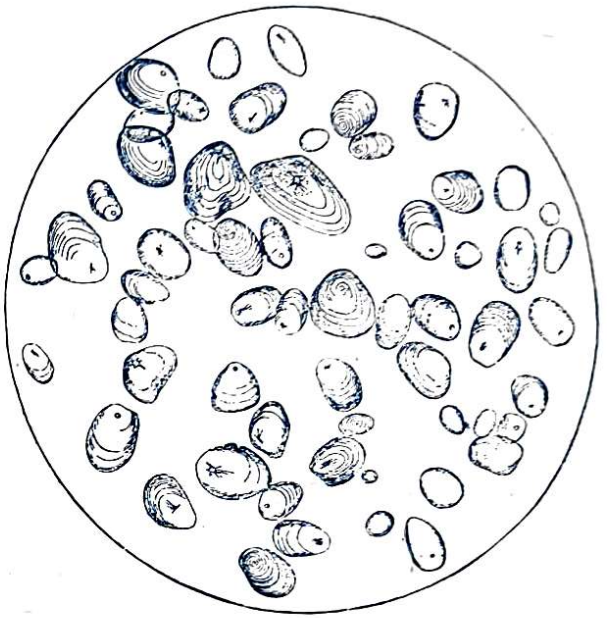
celobioza

Iz toga razbiramo, da strukturske formule tih dviju znatnih bioza nijesu jednake. Budući da je jedna genetski u vezi sa skrobom, a druga sa celulozom, zaključujemo, da ta dva osobita i po svojoj masi najrašireniija biljna ugljikova hidrata nijesu jamačno ni genetski ni strukturski jednaka kraj drukčije jednakoga empirijskog sastava $(C_6H_{10}O_5)$. n. S time treba računati kod promatranja kemizma polioza.

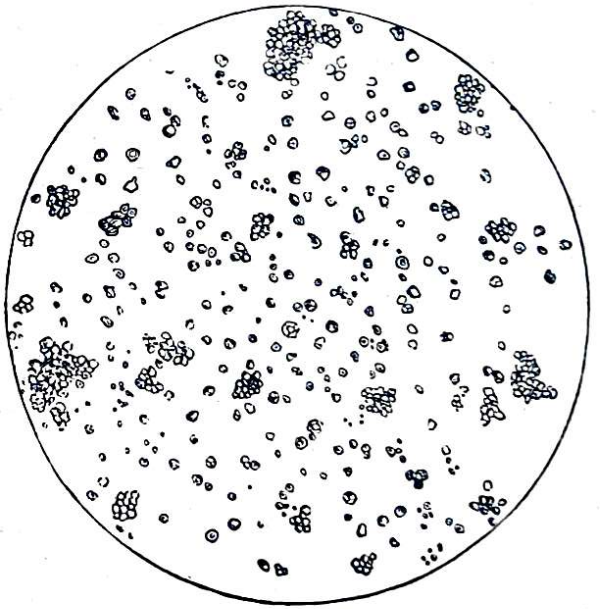
4. POLIOZE. Kako smo već više puta istakli, to su u prirodi najrašireniji ugljikovi hidrati. Mi zamišljamo, da su to u neku ruku polimeri heksoza $(C_6H_{10}O_5)$. n, i to s razloga, što hidrolitskim raspadanjem dobivamo kao završni sladorni produkat iz njih heksoze, i to, ponajčešće, desnu glukozu $(C_6H_{12}O_6)$. Nađeno je nekoliko polioza s relativno malenim brojem združenih molekula heksoza, kao što je to na pr. r a f i n o z a u običnom sladoru s tri molekule heksoze $(C_6H_{10}O_5)_3$ i m a n e o t e t r o z a u prirodnom produktu zvanom mana, u kojoj se nalaze četiri molekule heksoze $(C_6H_{10}O_5)_4$.

Mnogo su znatnije polioze, kojima još danas ne poznamo molekulsku težinu, pa ih zato bilježimo $(C_6H_{10}O_5)$. x. Bilježimo ih tako zato, što nam broj združenih heksoza u molekulama tih polioza nije poznat, premda na osnovi novijih istraživanja možemo sebi donekle stvoriti sliku o unutrašnjoj strukturi tih polioza, kako će o tom biti poslije govora. Najznatnije prirodne polioze možemo podijeliti u nekoliko skupova, pa tako govorimo o skrobu, skrobnim tvarima i dekstrinima, zatim o celulozi i napokon o životinjskom skrobu ili glikogenu. Promotrićemo te polioze redom.

a) S k r o b i l i a m y l u m. Ta polioza skuplja se u bilju, naročito u sjemenkama i gomoljima, kao rezervna hrana u obliku karakterističnih zrnaca, građenih od amorfne tvari. Pod mikroskopom nijesu ta zrnca svagdje jednaka oblika, pa nam naše slike prikazuju skrobna zrnca iz krumpira i riže. Kod skrobnih zrnaca iz krumpira vidimo u svakome zrncu neke slojeve, i to zato, što ti slojevi različito lome svijetlo. Skrobna su zrnca kod krumpira 250 puta povećana, a ona iz riže 320 puta. Držimo, da takva zrnca nastaju apozicijom skrobne

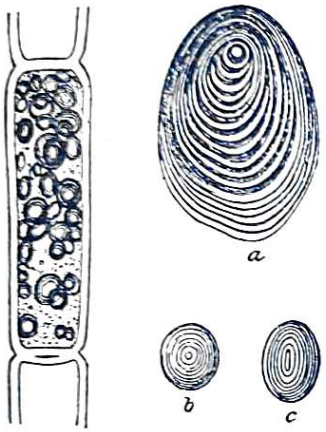


Slika 31. Skrobna zrnca kod krumpira, 250 puta povećana.



Slika 32. Rižina skrobna zrnca, 320 puta povećana.

materije, a ne, kako se prije mislilo, intususcepcijom. Upravo zato svaka biljka prema svome rastenju i razvitku ima zasebna, naročito građena skrobna zrnca.



Slika 33. Znatno povećano skrobno zrnce.

Količina skroba, kao rezervnog materijala u bilju, može doseći relativno dosta velik procenat. Tako na pr. iznosi količina skroba u suhoj tvari najobičnijih skrobnih sjemenaka i gomolja niže navedene brojeve:

u kukuruznom zrnju .	80—85%
u pšeničnom zrnju .	53—70%
u zobi	50—60%
u ječmu	56—66%
u krumpiru	16—19%

Iz tih prirodnih sirovina vade skrob tehnički naveliko, i to zato, što se upotrebljava, bilo sam, bilo da iz njega dalje prireduju hidrolizom sirupastu slatku masu, koja služi kao skrobni slador, naročito u fabrikaciji slatkiša.

Priprema skroba iz navedenih sirovina u principu vrlo je prosta. Služi li za tu pripremu na pr. krumpir, to ga za taj posao najprije fino staru, i to zato, da se razderu membrane stanica, u kojima su uklopljena skrobna zrnca. Tu masu stavljaju na sita sa sitnim porama i puštaju da preko njih struji hladna voda. Voda treba da bude hladna zato, što se u vrućoj vodi skrobna zrnca počnu mijenjati. Kroz okanca sita prolaze zrnca skroba; ostale tvari iz krumpira zaostanu na situ. U podloženim posudama polako sjednu skrobna zrnca na dno vode, pa ih onda odijele od vode i suše.

Jedna od najobičnijih upotreba skroba je skrobljenje rublja. Kod prevlačenja ugrijana željeza na pr. preko naskrobljene ogrlice prelazi skrobno ljepilo dijelom u dekstrin, koji daje, obično uz pomoć nešto malo borače, površini ogr-

lice svijetlo lice. No znatnija je upotreba skroba — a kod toga obično na skrob i ne pomišljamo — što su skrob i skrobne tvari glavna sastojina našega svakidašnjeg hljeba. Zato treba nauka o mijenjanju tvari u našem organizmu i te kako skrbiti o tom biljnom ugljikovu hidratu, koji se kao takav ne javlja kao građa životinjskih stanica i tkiva, nego služi kao hrana, koja se u našem organizmu kemijski transformiše.

Za upoznavanje kemijske i fizičko kemijske prirode skroba od velikoga je značenja da zapazimo, što se događa sa skrobom u vrućoj destilovanoj vodi, t. j. kako prelazi skrob u skrobno ljepilo. Odmah treba istaći, da se skrob u vrućoj vodi ne otapa, ali da kao amorfna tvar proživljava izvjesne koloidske kemijske promjene. Utjecanje vruće vode na skrob svestrano je proučavano, pa je dovelo do toga, da u svakom skrobnom zrncu treba razlikovati dvije skrobne tvari. Jedna od njih izgrađuje spoljašnju membranu skrobnoga zrnca, pa je zato nazivaju amilopektin ili amiloceluloza. Druga skrobna tvar ispunja unutrašnjost zrnca i zovu je amiloza ili granuloza.

Skrobno ljepilo, dotično koloidsku vodenu otopinu skroba, pripremamo najlakše tako, da skrobni prah pomiješamo s malo vode, a onda uspemo uz miješanje tu napola tekuću masu u čašu vruće vode. Za pojedine vrste skrobnih zrnaca određena je i temperatura, kod koje se najlakše skrobna zrnca u vodi rasprsnu i raziđu po njoj. Ta je temperatura na pr. za krumpirov skrob +72°. Skrobna se zrnca rasprsnu u vrućoj vodi zbog toga, što se napiju vode, nabubre, pa se zato njihova membrana rasprsne, a amiloza ili granuloza, kao u vodi lakše topljivi dio, raziđe se po vodi kao koloidski otopljene čestice.

Tako pripremljena koloidska otopina skroba karakterizovana je osobito time, da se intenzivno modro oboji dodatkom joda, t. j. vodene otopine joda u kalijevu jodidu. To je najobičnija reakcija na skrob, pa ćemo je naći opisanu i u našoj analitskoj kemiji. Prije su držali, da reakciju jodom pokazuje samo amiloza ili granuloza, a ne amilopektin ili amiloceluloza. Istraživanjem skroba i navedene reakcije jodom bavio se, između ostalih istraživača, i naš jugoslavenski kemičar Samec. Prema njemu je na pr. skrobno zrnce krum-

pira uglavnom građeno od amilopektina i sadrži samo neko 17% amiloze. On i njegovi saradnici iznose, da se i amilopektin oboji jodom i da amilopektin ima u sebi kao komponentu još i fosfornu kiselinu. Mi se u prikazivanje tih rezultata nećemo upuštati potanje, samo ćemo istaći još, s obzirom na reakciju između elementarnoga joda i skroba, da se drži, da je ta reakcija dijelom kemijske prirode, a dijelom koloidsko kemijske. Potonje znači, da između molekula joda i velikih skrobnih molekula, dotično njihovih koloidskih agregata, dolazi do modro obojanoga adsorpcionog spoja. Za takve obojane adsorpcione spojeve čuli smo već i u anorganskoj kemiji.

Jedna od najznatnijih kemijskih promjena skroba je raspadanje pod utjecajem vode ili hidroliza. Hidrolizu skroba možemo u prisustvu vode izazvati, bilo razrijeđenim kiselinama kod povišene temperature, bilo posebnim fermentima (amilaza ili dijastaza). Zato ćemo o toj pojavi govoriti još i kod nauke o fermentima, to više, što se na tom primjeru može zgodno postaviti analogija između anorganskih katalizatora i fermenata ili encima. Sad ćemo samo istaći, da mi zamišljamo, da hidroliza skroba teče tako, da se velike molekule skrobnih tvari drobe i raspadaju uz neprestani gubitak molekula desne glukoze. Zato je desna glukoza završni produkat hidrolize skroba. Jednako onako, kako što zamišljamo, da radijevi atomi, nakon gubitka α-čestica (helijevi atomi), prelaze u nešto malo manje atome od radijevih, t. j. u atome radijeve emanacije ili nitona, jednako tako zamišljamo također, da molekule skroba gubitkom izvjesnih molekula desne glukoze prelaze u tjelesa nalik na skrob, ali manjih molekula i prema tome drugojačijih, naročito fizičko kemijskih svojstava. Običaj je tako nastale produkte skroba nazivati d e k s t r i n i m a. Dekstrinima zato, što to nije jedinstven kemijski individuum, s tačno određenom molekulskom težinom, nego je to mješavina molekula različne veličine, koje možemo smatrati intermedijskim produktom kod hidrolize skroba.

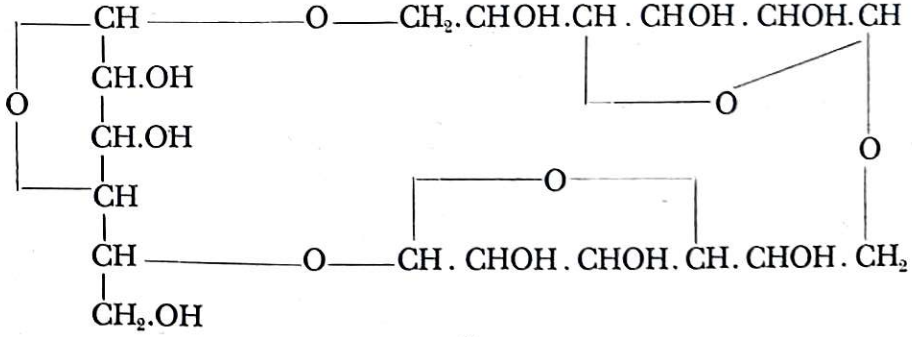
Budući da je kod hidrolize skroba konstatovana u hidrolizatu i nama već poznata bioza m a l t o z a, to se držalo, da je i ona jedan intermedijski produkat postepene hidrolize skroba, prije definitivnoga završetka kod molekula desne glu-

koze. No u najnovije je vrijeme dokazano, da je maltoza s i n t e t s k i p r o d u k a t i da ona nastaje i u prirodi, na pr. u ječmu, koji je počeo klijati jednako kao i kod umjetne hidrolize skroba, ujedinjenjem dviju molekula desne glukoze. Prema tome nije maltoza intermedijski produkat, nego obrnuto, sintetski produkat međusobnoga utjecanja molekula desne glukoze. Kad je tome tako, onda treba to imati u vidu i kod postanja i promjena skroba u organizmima, naročito u biljnim organizmima, gdje se skrob neprestano stvara asimilacijom ugljičnoga dioksida i vode u zelenim dijelovima bilja i onda putuje u obliku sladora, nastaloga hidrolitskim raspadanjem, koji se u vodi topi, do onih organa, gdje se skuplja kao rezervan, hranljiv materijal.

Izvjesnim energičnim zahvatima može se prirediti modifikacija skroba, koju nazivaju t o p l j i v i s k r o b. Tako na pr., da se naprosto zagrije skrob pomiješan s glicerinom na 190°. Tako dobivena topljiva modifikacija nije — kako je to dokazao S a m e c — određeni raspadajni produkat skroba. No ta modifikacija zadržala je karakteristično svojstvo koloidske otopine skroba, t. j. ona nema sposobnosti redukcije bakra iz Fehlingove otopine. Ta činjenica, i ta topljiva modifikacija skroba, jesu izlazni materijal za naučne radove, koji nastoje objasniti unutrašnju strukturu velikih skrobnih molekula.

U tom nastojanju radilo se o tom, da se skrob podvrgne acetilovanju i metilovanju. Acetilovanje polazi za rukom tek s topljivom modifikacijom skroba.

Na osnovi tih istraživanja držimo danas, da treba smatrati kao jezgru skrobne molekule jednu triozu, koju označuju ovom strukturom:



S takvom su jezgrom u saglasnosti produkti dobiveni metilovanjem, a jednako tako i produkti hidrolize. Takva jezgra odgovorna je i za negativnu reakciju topljivoga skroba s Fehlingovom otopinom. Prema najnovijem shvaćanju strukture polioza, molekule skroba nijesu ništa drugo, nego polimeri te jezgre, koja se združila u relativno veliki aglomerat spomoću kisikovih sporednih valencija. Ta ideja o posebnom visokom molekulskom stanju kod ugljikovih hidrata prenesena je i na promatranje strukture onih spojeva, kod kojih zamišljamo, da su im molekule najveće od svih prirodnih spojeva, a to su proteini ili bjelančevine. Zato ćemo se na to shvaćanje vratiti, kad bude govora o strukturi proteinskih molekula.

b) Inulin. Još 1804. god. otkrio je Rose, da se u nekom bilju skuplja kao rezervan materijal jedan ugljikov hidrat, nalik na skrob, ali ne posve identičan sa skrobom. Taj je ugljikov hidrat nazvan inulin, i danas smo prilično dobro obaviješteni o kemizmu toga biljnog ugljikova hidrata.

Inulin je raširen osobito u nekom bilju iz skupine glavočika (Compositae). Tako na pr. u cikoriji, u vrstama dalija, zatim u vrstama Helianthus, a naročito u korijenju biljke Inula helenium. Inulina ima naročito u gomoljima i rizomima tog bilja.

Način, kako vade inulin iz gomolja i rizoma navedenog bilja, teče tako, da materijal samelju i onda kuhaju s trostrukim volumom vode u prisustvu nešto malo kalcijeva karbonata. Tekućinu odijele od taloga i onda iz te tekućine obaraju nepotrebne sastojine olovnim acetatom. Nakon toga treba dobiveni filtrat sumporovodikom riješiti olova. Tekućina, što preostane nakon odstranjenja olovnoga sulfida, najprije se koncentruje, a onda joj dodavaju toliko običnoga alkohola, da njegova koncentracija u toj tekućini iznosi 60%. Stajanjem počinje se onda iz hladne otopine izlučivati inulin kao sferički kristali, koji se odlikuju radijskom, zrakastom gradom. Na osnovi röntgenospektroskopije tvrde u najnovije vrijeme, da je tako dobiveni inulin kristalinske strukture.

Inulin je bijeli prašak, koji se od skroba razlikuje ponajprije time, što se u vodi topi, zatim, što ta vodena otopina po-

kazuje lijevu optičku aktivnost, i naročito — kako smo to već spominjali — što hidrolizom inulina nastaje prosti slador, fruktoza, a ne, kao kod skroba, glukoza.

Upravo poradi toga, što hidrolizom inulina dobivamo fruktozu (levulozu), prireduju inulin u medicinske svrhe, da služi kao zamjena za skrob i slador kod bolesnika, koji boluju od sladorne bolesti. No kod toga treba imati na umu, da u našem organizmu levuloza, jamačno vrlo lako, prelazi u dekstrozu, za koju znamo, da preplavljuje kod sladorne bolesti čovječji organizam.

Poradi relativno lake topljivosti u vodi, gdje stvara inulin, doduše, koloidsku otopinu, koja ne opaleskuje, i poradi toga, što inulin izgraduje neke karakteristične kemijske spojeve, napose s natrijevom lužinom, zatim, što daje acetilovanjem triacetat, danas je struktura inulina od svih polioza relativno najvećma objašnjena. Inulinski acetat topi se naime u nekim otapalima, naročito u naftalinu, fenolu i ledenom octu tako, da se može krioskopskim putem odrediti molekulska težina inulina. Rezultat tih određenja iznio je na vidjelo, da je inulin polioza, kod koje je molekula izgradena od devet preostataka fruktoze $[(C_6H_{10}O_5)_9]$. Taj rezultat, dobiven inulinskim acetatom, pomožen je još i tim, što inulinski acetat, osapunjenjem oslobada ugljikov hidrat, koji se u vodenoj otopini vlada potpuno kao i sam inulin, t. j. pokazuje jednaki kut optičke aktivnosti, jednaku topljivost i jednaku indiferentnost spram Fehlingove otopine. Što više, iz vodene otopine obara se kao sferokristalinska masa, koja pokazuje na osnovi röntgenospektroskopije istu sliku, kao i prvotan prirodni inulin.

U saglasnosti s tim rezultatom jesu i rezultati dobiveni metilovanjem inulina. Prema svemu tome, u inulinu zamišljamo jezgru od tri anhidridska preostatka fruktoze, koja se samo tri puta polimerizovala i tako izgradila definitivnu molekulu inulina $[(C_6H_{10}O_5)_9]$. Inulin dakle ima relativno malene molekule spram ostalih polioza, u prvom redu spram skroba i celuloze.

U vezi s inulinom još ćemo navesti, da u nekom bilju dolaze, kao rezervni ugljikov hidrat, inulinu analogne tvari, koje

označuju različnim imenima i koje su sad većma, sad manje nalik na inulin i skrob.

c) Glikogen. U skupinu skrobnih tjelesa treba ubrojiti i glikogen. To je ugljikov hidrat nalik na skrob, a uglavnom je zastupan u životinjskom carstvu kao karakteristična građa živih organizama. Prema onom, što smo dosad spomenuli o ugljikovim hidratima, od monosaharida javlja se u životinjama i u čovjeku glukoza, kao krvni i mokraćni slador, od disaharida mliječni slador, a od polisaharida glikogen, nazvan još i jetreni skrob (»Leberstärke«), jer su jetra onaj organ, u kojem ga ima najviše i u kojem se i izgrađuje. No ima glikogena i u ostalim stanicama i tkivima životinjskoga tijela, na pr. u mišićima (konjsko je meso od njega slatko!), u krvi itd., a osim toga se nalazi glikogen u biljnom carstvu, i to u onoj skupini bilja, što ga zovemo jednim imenom gljive, a karakteristično im je svojstvo, da poput životinja ne mogu same izgrađivati svoju organsku građu, nego je primaju gotovu, i samo je prema svojim potrebama preudese; gljive su biljke nametnice, bilo na živim bićima, bilo na uginulim (parasiti i saprofiti!).

Evo najglavnije, što treba upamtiti o glikogenu, s obzirom na njegovu kemijsku prirodu, kao o najznatnijem životinjskom ugljikovu hidratu!

Otkrio ga je čuveni francuski fiziolog Claude Bernard, a u novije vrijeme svestrano ga je proučavao znameniti njemački fiziolog Eduard Pflüger. Kad bismo htjeli da izvadimo čisti glikogen iz kojega organa, na pr. iz jetara, gdje ga počesto — a to zavisi od hrane — zna biti do 10%, to ćemo prema naputku Pflügerovu najbolje postupiti ovako: Jetra ćemo sasjeći u kašu i pomiješati sa 60% otopinom kalijeve lužine u boci. Bocu onda stavimo u kipuću vodu (u t. zv. vodenu kupelj) i tu je ostavimo nekoliko sati. Nakon toga sadržaj boce razrijedimo vodom i filtrujemo preko staklene vune. Od tako dobivene tekućine uzmemo izvjestan dio, na pr. 100 ccm, pa mu dodamo 100 ccm običnoga alkohola od 96%. Iz tekućine se zbog alkohola obori glikogen kao amorfan bijeli prah, pa ga možemo sabrati na filtru, oprati alkoholom i tako imamo prilično čist glikogen.

Glikogen se topi u vodi. Kuhamo li ga s razrijeđenim kiselinama, on će se raspasti, hidrolizovati, i to u glukozu ili grožđani slador. Zato i držimo, da se obrnuto glikogen stvara u jetrima iz glukoze ili krvnoga sladora. Encimi ga također hidrolizuju, i to, neki ga pretvaraju u maltozu, no većina ga, poput razrijeđenih kiselina, drobi u glukozu. Želimo li dakle odrediti količinu glikogena u kojem organu, postupaćemo onako, kako je to naprijed prikazano, dok ne dobijemo čist glikogen, a onda ćemo ga hidrolizom pretvoriti u glukozu (grožđani slador), koju ćemo ustanoviti Fehlingovom otopinom. Otopina čistoga glikogena ne utječe na Fehlingov reagens. Jodom (otopljenim u vodenoj otopini kalijeva jodida) će se obojati otopina glikogena, samo kad je prisutno malo kuhinjske soli. crveno poput vina. Formula glikogena nije pobliže poznata: zna se kao i za sve polisaharide, da je neki umnožak od $C_6H_{10}O_5$, zato se piše $(C_6H_{10}O_5)$. n. Drži se da taj n nije vrlo velik. Prema Fränkelu je $n = 6$.

Stvaranje glikogena u našem i životinjskom tijelu predmet je mnogobrojnih istraživanja, koja još nijesu uspješno dovršena. S tim je naime pitanjem u vezi sladorna bolest (diabetes). Normalno služi glikogen u našem tijelu kao izvor energije (topline), koja se oslobađa polakim sagorijevanjem glikogena, utjecajem kisika na nj. Ta pak energija prelazi u radnju naših mišića; jakost dakle naših mišića, kao snaga konja i vola, kad vuku teške terete, ima jedan svoj izvor u glikogenu. Jedan gram glikogena daje 4.190,6 kalorija.

Čisti glikogen je bijel amorfan prah, topi se u vodi, a takva koloidska otopina pokazuje desnu optičku aktivnost. Kut specifične rotacije $= +196^0$. Kod dijalize ne prodiru koloidske čestice glikogena kroz životinjsku membranu. S magnezijevim i amonijevim sulfatom može se iz vodene otopine isoliti. Njegova vodena otopina ne redukuje Fehlingove otopine. Kuhanjem s razrijeđenim kiselinama hidrolizuje se glikogen kvantitativno u desnu glukozu.

Glikogen može se acetilovati i to direktno. Za skrob smo čuli, da se može acetilovati tek u obliku topljiva skroba. Glikogen acetilovan anhidridom octene kiseline u piridinu daje kao produkat jedan triacetat. Taj triacetat nema onih svoj-

stava, što smo ih upoznali kod inulinskoga acetata i poradi toga ne polazi za rukom krioskopski odrediti njegovu molekulsku težinu.

Glikogen može se i metilovati i kod toga nastaje dimetilglikogen, koji je analogan produktu, što nastaje metilovanjem skroba. No ipak ne uspijeva ni na osnovi toga produkta dobiti jasan pogled u strukturu i veličinu molekule glikogena. Ipak se čini, da se metilovani produkat glikogena, po veličini svoje molekule, nalazi blizu onome produktu, što nastaje i kod skroba.

Biljni glikogen, t. j. onaj, što se nalazi u kvaščevim gljivicama i u gljivama uopće, uglavnom slaže se po svojim svojstvima sa životinjskim glikogenom, uz neke male diferencije, kao na pr., biljni glikogen pokazuje nešto malo veći kut specifične rotacije (+ 198,9°), a zatim njegova vodena otopina slabije opaleskuje, reakcija s jodom pokazuje nešto dublju crvenu boju, koja prelazi u violetnu.

Kako smo već istakli, pitanje izgrađivanja i razgrađivanja glikogena u organizmu, u prvom redu u čovječjem, od vrlo velikoga je značenja za fiziologiju i patologiju, pa se tim pitanjem navedene nauke bave potanje.

d) C e l u l o z a. To ugljikov hidrat, za koji držimo, da ima relativno najveće molekule. On je po svojoj masi najrašireniji u prirodi i spram kemikalija i drugih utjecaja najrezistentniji. Od celuloze izgrađuju se membrane biljnih stanica, a inkrustovanjem odrvenjuju te membrane, pa zato c e l u l o z a i u njoj inkrustovane tvari u prvom redu l i g n i n, izgrađuju odrvenjele dijelove bilja. Izvjesni biljni produkti, kao što su na pr., lan, pamuk, platno, kao i iz očišćenih biljnih dijelova priređena hartija, skoro su čista celuloza. Naprotiv, d r v o sadrži u sebi uz celulozu još poglavito jednu komponentu, koja se zove lignin. Kemijska priroda lignina nije još potpuno objašnjena; no jedno je stalno, da on n e p r i p a d a među ugljikove hidrate. U komplikovanom sastavu lignina bez sumnje nalaze se oksimetilne (OCH_3), acetilne i formilne grupe, a uz njih i spojevi s aromatskom jezgrom. Podvrgnemo li kod povišenoga tlaka i temperature lignin oksidaciji, to kod toga

nastaju benzojeva i ftalna kiselina. Naprotiv celuloza, jednako oksidovana, stvara masne kiseline, naročito oksalnu kiselinu. Što se tiče lignina, još ćemo samo spomenuti, da njegova količina u nekom drvu odgovara zato, da to drvo kod suhe destilacije daje drvnu žestu ($CH_3.OH$). Iz čiste celuloze ne može se suhom destilacijom dobiti metilni alkohol.

Prema tome je celuloza u prirodnim objektima u ponajviše slučajeva izmiješana s drugim primjesama. No te primjese mogu se relativno lako odstraniti s razloga, što je sama čista celuloza spram kemikalija mnogo rezistentnija, nego li primjese, koje se nalaze u njoj. Tehnički priređuju celulozu iz drveta za pripremu hartije i drugih produkata, koji se naveliko iz celuloze priređuju, kao što su umjetna svila, kolodij, celuloid, puščani pamuk, barut bez dima, masa za filmove itd. Kod tehničke pripreme celuloze iz drva, najprije drvu ogule koru, onda ga usitne u triješće. To triješće stavljaju u velike balone, da stoji kod neko 150° pod tlakom od 4—6 atmosfera u kontaktu s otopinom kalcijeva bisulfita. Zato se taj postupak i zove s u l f i t s k i p o s t u p a k za pripremu celuloze naveliko. Mjesto kalcijeva bisulfita upotrebljavaju i 14% natrijevu lužinu, pa se i tako dobiva tehnička celuloza. Natrijeva lužina služi naročito za pripremu celuloze iz slame. Jednim i drugim postupkom budu izvučene iz prirodne celuloze inkrustovane tvari, u prvom redu lignin. Za pripremu boljih vrsta hartije potrebno je tako dobivenu celulozu bijeliti klornim vapnom. Kod jednoga i drugog postupka ne odbacuju tekućinu, u kojoj su izluživali, nego je dalje tehnički obrađuju. Tako na pr. za fabrikaciju spirita. I to zato, što sulfitski postupak ne izlužuje jedino inkrustovane tvari iz celuloze, nego on jamačno dijelom hidrolizuje i jedan dio celuloze do sladora.

Premda se celuloza ne otapa ni u jednom od poznatih običnih anorganskih i organskih otapala, ipak je pošlo za rukom naći takve tekućine, u kojima prelazi celuloza u koloidsku otopinu, dotično u želatinsku masu. U prvom redu treba spomenuti jedno otapalo za celulozu, a to je S c h w e i z e r o v r e a g e n s. Taj reagens priredujemo otapanjem bakrena hidroksida u vrlo jaku amonijaku. Dobijemo tamnolazurnu tekućinu. Stavimo li u tu tekućinu fino isjeckanu švedsku har-

tiju za filtrovanje, dakle čistu celulozu, to ćemo mućkanjem moći celulozu pretvoriti u bistru otopinu. Dodamo li toj bistroj otopini kiselinu, to će se celuloza oboriti, iako ne u potpuno jednakom obliku, kao što je bila u švedskoj hartiji za filtrovanje. Taj osnovni i davno poznati proces upotrebila je moderna tehnika za pripremu umjetne svile iz celuloze. Protiskujemo li naime takvu otprilike 10% otopinu celuloze u Schweizerovu reagensu pod tlakom od 4 atmosfere kroz sitne rupice i hvatamo tekućinu u kupku, u kojoj se nalazi kiselina, to će se celuloza skrutiti u fine, dugačke niti, koje se suše kod 40°, a služe kao umjetne svilene niti.

Umjetna svila pravi se danas iz celuloze ponajvećma tako, da se iz nje načini najprije ester sa ksantogenskom kiselinom. Celuloza naime stvara s koncentrovanim kiselinama, u prvom redu od anorganskih kiselina sa sumpornom i s dušičnom kiselinom estere. To treba i očekivati, jer je celuloza polioza, u kojoj nesumnjivo ima hidroksilnih skupina podesnih za stvaranje estera. Esteri celuloze s dušičnom kiselinom nazvani su n i t r o c e l u l o z a. Prema koncentraciji upotrebljene dušične kiseline nastaju produkti nitrovanja s nižim i višim brojem preostataka dušične kiseline u molekuli. Niži produkti, priređeni od pamuka, tope se u mješavini etra i alkohola, pa je takva otopina poznata pod imenom k o l o d i j. Iz kolodija također može se prirediti umjetna svila. No kako smo rekli, najpodesniji je za to ester ksantogenske kiseline. Taj ester priređuju iz pamuka tako, da ga stavljaju u kontakt s natrijevom lužinom i vodom najprije u određenom uteznom omjeru, a onda takvu masu ostave 3 sata u zatvorenim posudama, pridodavši joj toliko sumporougljika (CS_2), koliko je potrebno prema 40 uteznih procenata celuloze. Nakon toga vremena prijeđe također celuloza u otopinu i to kao celulozin ksantogenat, u kojemu je preostala još jedna molekula natrijeve lužine, pa ga zato označuju ovom formulom:

$$\left(CS<\begin{matrix}OC_6H_9O_4\,.\,NaOH\\SNa\end{matrix}\right).x$$

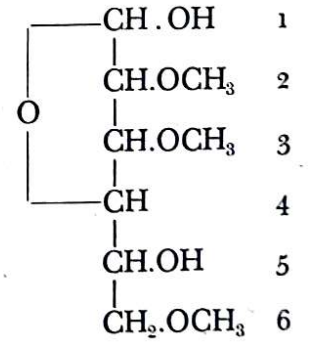
Prelije li se ovako dobiveni ksantogenat vodom, to se postepeno i polako, jamačno zbog polimerizacije, dobije koagulisana masa, koja se zove u tehnici v i s k o z a. Kad ta masa postigne određeni stupanj viskoziteta podesna je, da se iz nje protiskivanjem kroz sitne rupice u kiselinsku kupku dobiju niti, koje služe također kao umjetna svila osobite kvalitete.

Navedene pripreme celulozinih estera nijesu samo od praktičnoga značenja, nego i od teorijske vrijednosti. To vrijedi osobito za pripremu celulozinih acetata, što ih dobivamo obrađivanjem celuloze anhidridom octene kiseline u prisustvu ledenoga octa ili različitih katalizatora. Svi celulozini acetati sadržavaju najmanje 3 acetilna preostatka na jednom sladornom preostatku. Prema tome pripada im formula:

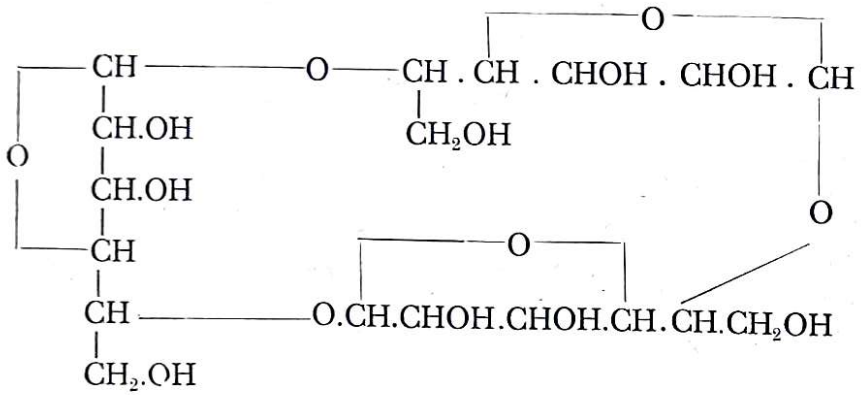
$$C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$$

koja je već prema stupnju raspadanja velike molekule celulozine manje ili više polimerizovana. Napokon dobivamo oktoacetat nama već poznate celobioze i pentacetilglukozu. Oktoacetat celobioze može se prirediti u kristalinskom obliku i stvara saponifikacijom također u kristalinskom obliku biozu, koja ima ime c e l o b i o z a, od koje smo strukturu već upoznali. Upravo zato je acetilovanje celuloze pridonijelo objašnjenju strukturske građe celulozinih molekula. Tu možemo spomenuti i to, da je röntgenospektroskopsko proučavanje iznijelo na vidjelo, da se celuloza nalazi u prirodnim svojim nalazištima u kristalinskom obliku.

Za objašnjenje strukture celulozine pridonijelo je i metilovanje celuloze, što ga je tako uspješno izveo škotski istraživač problema strukture sladora uopće, I r v i n e. Njemu je s njegovim saradnicima pošlo za rukom pače i celulozu iz pamuka metilovati, pa je dokazao, da je najprostiji sastavni dio celuloze trimetilglukoza ove formule:



Ta je 2-3-6-trimetilglukoza u saglasnosti i s nama već poznatom strukturom celobioze, za koju znamo, da nastaje iz celuloze. Celobioza inverzijom prelazi u glukozu. Budući da je količina celobioze dobivena iz poznate količine celuloze manja od 50%, negoli što traži teorija, to dolazimo do zaključka, da osnovni kompleks u velikim molekulama celuloze nije celobioza, nego da je taj kompleks izgraden podjednako, kao i kod skroba, od tri preostatka glukoze, koji su se dakako u celulozi drugojačije međusobno povezali, negoli je to kod osnovnoga kompleksa u skrobu. Zato celulozinom osnovnom kompleksu dajemo ovakvu strukturu:



Nema sumnje, da sama celuloza ima mnogo veću molekulu negoli ta trioza. No mi sebi danas zamišljamo, da su u toj velikoj molekuli povezani takvi kompleksi, kao jedan multiplum, spomoću sporednih valencija, što ih mogu staviti na raspolaganje izvjesni atomi u tom kompleksu.

Već smo dosad razbrali, da je celuloza svestrano proučavana naročito zbog svoje tehničke vrijednosti. U tom pogledu proučavana je i hidroliza celuloze. Razrijedene kiseline i kod povišene temperature tek minimalno hidrolizuju celulozu. Zato je bilo potrebno pronaći put, koji bi doveo do potpune hidrolize celuloze, i to s razloga, što celuloza hidrolizom proizvodi glukozu, a glukoza alkoholskim vrenjem stvara običan alkohol. Kod toga se dakle radi o tehničkom problemu, kako bi pošlo za rukom iz drva, dotično iz drvne pilotine, dobivati e t i l n i

alkohol postupkom, koji bi se i tehnički isplaćivao. Takav jevtini postupak do danas još nije realizovan! No pošlo je za rukom celulozu potpuno hidrolizovati, i to tako, da je najprije obraduju koncentrovanom sumpornom kiselinom. Tako prirede njene estere sa sumpornom kiselinom. Oni se mogu nakon razrjedenja vodom, kod povišene temperature i povišenoga tlaka, hidrolizovati sve do glukoze. Još je bolja za to jaka solna kiselina u koncentraciji od svojih 40—42% klorovodika. Solnom kiselinom pošlo je za rukom nakon izvjesnoga vremena dotjerati proces hidrolize dotle, da je preko 95% celuloze prešlo u glukozu. No jedan i drugi proces, t. j. onaj sa sumpornom kiselinom i onaj sa solnom kiselinom, troše znatne količine navedenih kiselina tako, da se još uvijek zanimaju tehnički kemičari problemom, kako bi taj proces izvodili tako, da ne bi bilo tolikoga gubitka navedenih kiselina. Za nas je ovdje od interesa poglavito to, da zaista polazi za rukom hidrolizom pretvoriti celulozu u slador, i da je posljednja sladorna stepenica u tom procesu d e s n a g l u k o z a.

Kao što je celuloza rezistentna spram kemikalija, tako je ona rezistentna i spram bakterija i fermenata. Utjecaj bakterija i fermenata na celulozu, dotično na odrvenjele biljne dijelove, vrlo je znatan agrikulturni i fiziološki problem. Biljni preostaci ulaze neprestano u tlo. Oni se u tlu mijenjaju, oni tlo svojim raspadajnim produktima popravljaju, a kako u bilju čini znatan dio celuloza, to agrikulturna kemija treba i te kako računati s time, koji zadatak pripada celulozi kod popravljanja tla. Kod toga je konstatovano, da ona pomaže djelovanju bakterija, koje denitrifikuju, t. j. da takve bakterije crpaju energiju za svoj posao iz trošenja celuloze. Navedene bakterije utječu š k o d l j i v o na kvalitetu tla u agrikulturne svrhe: kako znamo, one pretvaraju vezani dušik u tlu, na pr. dušik u obliku nitrata i nitrita, u inaktivni slobodni dušik, koji se gubi u uzduh. U drugu ruku, agrikulturno kemijski pokušaji pokazali su, da celulozni materijal u tlu uvelike potpomaže — doduše indirektno — i rad onih bakterija, za koje je poznato, da mogu asimilisati elementaran dušik iz uzduha. I to tako, da se raspada utjecajem t. zv. metanskih bakterija, a te primaju za svoj bujniji razvitak dušičnastu hranu od prvih. Tako jedne

bakterije potpomažu druge, a celuloza im svojim raspadajnim produktima namiče potrebnu energiju za rad!

I fiziologija navraća pažnju celulozi kao ugljikovu hidratu, što ga ima uvijek u biljnoj hrani, kojom se hrane životinje i ljudi. Konstatovano je, da ima životinja, koje raspolažu takvim probavnim fermentima, da mogu i celulozne tvari probaviti i upotrebiti kao hranu. Kod čovjeka, u običnim prilikama, to ne polazi za rukom. Zato su fiziolozi, osobito za vrijeme rata, došli na ideju, da bi trebalo celulozni materijal, što ga na pr. obilno ima u slami, tako fino smrviti, dotično preparisati, da bi takvo brašno, u kojem mjesto skroba, ima obilno celuloze, postalo također probavljivo i hranljivo. Kraj obilne produkcije skrobnoga brašna, skinut je danas problem pripreme brašna iz slame, t. j. iz celuloze, s dnevnoga reda, s praktičnoga gledišta, ali mu još uvijek posvećuju pažnju s teorijskoga stajališta. Stoga svestrano ispituju utjecanje izvjesnih fermenata na celulozu.

Sa celulozom završili smo niz najznatnijih prirodnih ugljikovih hidrata.

POSTANJE PRIRODNIH UGLJIKOVIH HIDRATA.

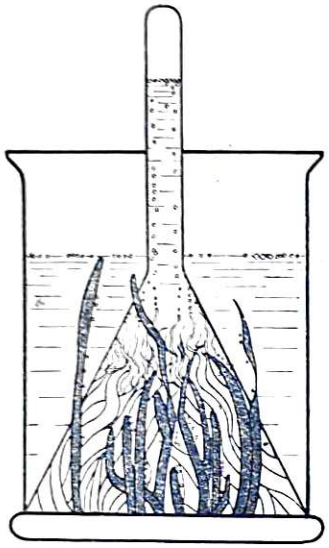
1. ŠTO ZNAMO OPĆENITO O PROCESU ASIMILACIJE UGLJIČNOGA DVOKISA? Kemijski proces, što ga zovemo asimilacija ugljičnoga dvokisa, spominjali smo već češće i isticali njegovu vrijednost za životne prilike na našoj Zemlji. Ta se kemijska promjena vrši u zelenim biljkama, a kod nje se u jednu ruku stvara iz anorganskoga materijala, i to iz ugljičnog dvokisa i vode, (zato bi ga trebalo i uvijek nazivati: proces asimilacije ugljičnoga dvokisa i vode), organski materijal živih bića, a u drugu ruku, kod toga se kemijskog procesa sakuplja i veže u organskom materijalu ona sunčana energija, što poslije učestvuje kao aktivna i pokretna živa sila u svima životnim procesima na našoj Zemlji. Ako je tako, onda je bez sumnje potrebno, da malo izbliže promotrimo taj proces. Što više, naše bi nastojanje trebalo da ide za tim, da se o tom kemijskom procesu raširi u misaonom čovječanstvu nesamo poznavanje, nego i neko dublje poštovanje velikoga značenja njegova.

Evo, što se uglavnom danas zna o procesu asimilacije ugljičnoga dvokisa i vode.

Ponajprije treba istaći, da kraj sve fundamentalne vrijednosti toga procesa za život i bilja i životinja, nije on još danas potpuno objašnjen, premda su se njim bavili i bave se i sada naučenjaci iz mnogih područja prirodnih nauka, naročito botaničari, kemičari i fizičari.

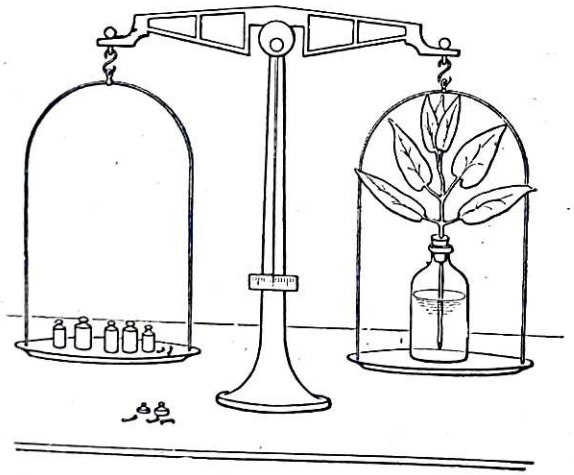
Da se bilje hrani iz uzduha, t. j. da izgrađuje ugljikove spojeve, od kojih im se tijelo sastoji, iz plinskoga spoja ugljika i kisika (CO_2), što ga ima u uzduhu nešto oko 0,05%, a da kod toga otpušta iz sebe jedan drugi plin i to kisik (O_2), može se utvrditi različnim pokušajima. Do te su spoznaje došli istraživači na osnovi pokušaja već pred više od stotinu godina, i to

poglavito Ingenhousz (1779.) i Theodor de Saussure (1804.) Uronimo li na pr. zelenu grančicu u cilindar s vodom i postavimo li je na sunčano svijetlo, to ćemo vidjeti, kako se iz vode dižu neki mjehurići plina. Saberemo li nešto od toga plina, možemo se pokušajem uvjeriti, da je to kisik. U drugu ruku, stavimo li na vagu bocu, u koju je zataknuta zelena grančica, kojoj se lišće raširilo u uzduhu, a na nj pada sunčano svijetlo, to će za neko vrijeme — premda je vaga bila postavljena tačno u ravnotežu — prevagnuti na stranu, na kojoj se nalazi zelena grančica. Ona je dakle iz uzduha primila u sebe materijal za hranu, a mnogostrani su pokušaji dokazali, da je to upravo prije spomenuti plin, da je to ugljični dvokis.



Slika 34. Iz zelene biljke izlazi na Suncu kisik.

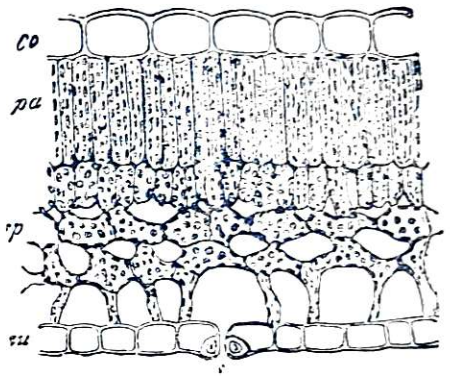
Ugljični dvokis došao je u zelene dijelove bilja iz uzduha kroz mikroskopski malene otvore i rupice, koje se najviše



Slika 35. Biljna zelena grančica dobiva na Suncu na težini.

nalaze na biljnom lišću, kako nam to pokazuje mikroskopski prorez biljnoga lista. Kroz te pukotine ili puči zbiva se transpiracija ili izmjena plinova u bilju.

No ugljični dvokis ne ostaje nepromijenjen u biljnom listu, dotično u stanicama, što ih vidimo, kako izgrađuju biljni list. On stupa u kemijsku reakciju s vodom, što je biljka crpa iz tla svojim korijenjem, a dolazi u lišće i njegove stanice posebnim cjevčicama, koje se na lišću razbiraju kao žilice ili kao t. zv. nervatura lista. Kao prvi vidljivi i tačno određeni produkat te reakcije može se konstatovati ugljikov hidrat, što smo ga već upoznali pod imenom skroba (amylum). No od ugljičnoga je dvokisa i vode do skroba, s obzirom na kemijski njihov sastav, vrlo velik korak. Dok ugljični dvokis ima u sebi samo jedan atom ugljika, to se u skrobu, koliko se to još danas može sigurno kazati, nalaze jamačno stotine, a možda i tisuće ugljikovih atoma. Pred nama se dakle u bilju zbiva kemijska organska sinteza, i to brzo, bez učestvovanja vanrednih kakvih kemikalija, kakvu još ne možemo danas izvesti umjetno u laboratoriju. Upravo zato i ne možemo još danas objasniti potpuno kemijski put, kojim se dolazi od anorganskih spojeva, vode i ugljičnog dvokisa, do komplikovanoga organskog spoja, ugljikova hidrata skroba.



Slika 36. Prorez kroz biljkin list, na kojem se vide pore (puči) za transpiraciju.

Fakat je, da u tom procesu učestvuju: ugljični dvokis, voda, sunčano svijetlo, zelena boja bilja (klorofil), i napokon živa biljna stanica. Da mognemo zaviriti u sam taj proces, potrebno je da uglavimo tačno učestvovanje svakoga od tih faktora u asimilaciji ugljičnoga dvokisa.

Stavimo li u doticaj vodu i ugljični dvokis, to će voda upijati u sebe plin CO_2, dobićemo vodenu otopinu, dotično fizičku smjesu tih dvaju tjelesa. Jedno ćemo od drugoga vrlo

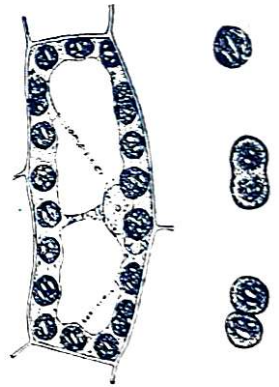
lako odijeliti, na pr. isparivanjem. Zato velimo, voda i ugljični dvokis nalaze se svako za sebe kao potpuno zasićeni spojevi u čvrstu i stabilnu stanju tako, da se izmedu njih ne može lako zbiti bilo kakav kemijski proces, u kojem bi izvjesne sastojine iz jednog tijela prešle u drugo. U zelenoj biljci pak nastaje od vode (H_2O) i ugljičnoga dvokisa (CO_2) skrob, t. j. ugljikov hidrat, koji ima u sebi ugljika, vodika i kisika! Treba dakle, da je kod procesa asimilacije vodik izišao iz vode i stupio u ugljični dvokis, dakako namjesto jednog dijela kisika, koji je zato izišao iz ugljičnoga dvokisa. To je onaj kisik, kojim bilje osvježuje uzduh naših šuma, parkova i vrtova. No voda i ugljični dvokis treba da su najprije bačeni iz svoje stabilnosti, treba da je neka sila ili energija razdrobila njihove zasićene molekule, da se iz njih mogu združiti one sastojine, oni atomi, što izgrađuju velike molekule skroba.

Nema sumnje, da je za to potrebna znatna količina energije! Kad se pak pitamo, odakle je došla ta energija do zelenih biljnih stanica, u kojima se zbiva sinteza skroba iz vode i ugljičnoga dvokisa, to je odgovor jasan; ona dolazi do njih sa Sunca i to njegovim zrakama svijetla, budući da se bez sunčanog svijetla ne stvara skrob u zelenim biljnim stanicama! O tom se možemo uvjeriti ovim prostim pokušajem. Uzmemo zeleni biljni list, u kojem u tom momentu nema skroba. Kako već otprije znamo, skrob ćemo poznati po tom, što se s otopinom joda u jodkaliju oboji modro. Zatim stavimo takav list pod utjecaj svijetla, ali tako, da je na određenu mjestu zastrt kakvim tamnim predmetom. Kušamo li nakon nekoga vremena jodom, ima li u našem listu skroba, to ćemo ga naći u čitavu listu, osim na onome mjestu, koje je bilo zastrto. To se mjesto neće jodom obojati modro! Taj i mnogi drugi pokušaji iznijeli su na vidjelo, da je za asimilaciju ugljičnoga dvokisa od prijeke potrebe svijetlo i to kao ona energija, ona živa sila, koja pokreće ugljični dvokis i vodu iz njihova stabiliteta i dovodi tako do kemijske reakcije izmedu njih.

No nije za to dovoljno samo svijetlo. Voda i ugljični dvokis mogu godine i godine stajati pod utjecajem svijetla, pa ipak neće doći izmedu njih do kemijske reakcije. U zelenoj pak biljci stvara se eto, brzo i lako od njih skrob!

Ovdje dolazi do očitovanja učestvovanje onoga faktora asimilacije, što smo ga nazvali klorofil. Samo bilje, koje ima u svojim stanicama klorofila (koji, dakako, ne treba da bude uvijek zelen!), može asimilisati ugljični dvokis, t. j. iz anorganskih spojeva stvarati organsku građu. Što je taj klorofil i koji mu je zadatak u našem procesu? Mi ćemo govoriti o njegovu kemizmu posebno kod proteida. Istakli smo već sličnost njegove kemijske grade s kemijskom građom crvene boje krvi, hemoglobina, dotično hematina. Willstätter je dokazao, da se u klorofilu mjesto željeza u hematinu nalazi magnezij. Znamo i to, da se klorofil sastoji od dviju komponenata, *a*- i *b*-klorofila, dotično oksidacijskoga produkta njegova, koji se zove ksantofil. Prva je komponenta tamnozelena, druga zelenožuta; kad lišće u jeseni požuti, izgubilo je iz svojih stanica klorofil, a ostao je žuti ksantofil, jer je trajniji i otporniji.

U svježem zelenom lišću nalazi se klorofil u obliku zrnaca, uklopljen u protoplazmu stanica, kako to pokazuje znatno povećana slika jedne takve biljne stanice.



Slika 37. Biljna stanica s uklopljenim zrncima klorofila.

I eto, prisustvo tih zrnaca uvjetuje asimilaciju ugljičnoga dvokisa! Kako i zašto? Jamačno po svom odnosu prema zrakama svijetla. Činjenica je naime, da klorofil upija ili apsorbuje izvjesne zrake sunčanoga svijetla, i to crvene i žute (Fraunhoferove linije B i C). Pokušaji su pak pokazali, da je optimum sposobnosti asimilacije koje zelene biljke upravo u području ovih zraka svijetla. Misli se zato, da klorofilna zrnca upijaju iz sunčanoga svijetla spomenute zrake, a upravo one donose sa sobom onako transformisanu energiju, da može narušiti stabilitet ugljične kiseline i vode i izazvati tako njihovo kemijsko združivanje. Dotično, da se za taj proces podesna transformacija sunčane energije vrši u zrncima klorofilnoga zelenila. Zato bez njih ne može biti procesa asimilacije! No kako se ta transformacija zbiva i kakvi su to

oblici energije, što se iz žutih i crvenih sunčanih zraka oslobađaju i ulaze u akciju, o tom se još vrlo malo zna. U drugu se ruku ističe, da klorofil možda sam po svojem labilnom kemijskom sastavu pogoduje procesu asimilacije. Molekule su naime njegove velike, pa se lako događa, da se u tim velikim molekulama zbivaju takva premještavanja atoma i atomskih skupina, koja povedu za sobom u kemijski proces drukčije stalne i zasićene molekule vode i ugljičnoga dvokisa. No i ta misao samo je hipoteza, koja još nije pobliže utvrđena pokušajima.

Napokon valja priznati i to, da kraj vode, ugljičnoga dvokisa, sunčanoga svijetla i klorofila, učestvuje još jedan faktor kod stvaranja skroba u zelenoj biljci, premda i o njegovu učestvovanju ne znamo mnogo pobliže kazati. Proces se naime asimilacije ugljičnoga dvokisa zbiva uza spomenute uvjete samo u ž i v o j stanici, živoj protoplazmi. Svi pokušaji, da se taj proces realizuje van žive stanice, nijesu još do danas urodili uspjehom. Ta činjenica ne treba da u nama odmah porodi misao, da se u živoj protoplazmi nalaze upravo zato, jer je »živa«, neke mistične i natprirodne sile, koje tek uvjetuju akciju pomenutih prirodnih uvjeta za proces asimilacije. Ni najmanje! On nam samo govori, da nijesmo još tačno zapazili sve fizičke i kemijske faktore toga procesa, i da se u protoplazmi nalaze još neotkriveni faktori, jamačno fizičke i kemijske prirode, koji učestvuju u procesu asimilacije. Da li je to labilan fizičko kemijski stadij žive protoplazme zbog koloidske prirode njene, ili možda još i neotkriveni i nepoznati katalitični agensi, koji neprestano u njoj rade, o tom će odlučiti daljno eksperimentsko istraživanje toga procesa.

Navratićemo sada našu pažnju kemijskim produktima, nastalima kod asimilacije. Rekli smo, da je prvi tačno uglavljeni produkat skrob.

Još 1870. god. iznio je njemački organski kemičar A. B a e y e r hipotezu, da kod procesa asimilacije nastaje od ugljičnoga dvokisa i vode najprije prost spoj ugljika, vodika i kisika, nazvan f o r m a l d e h i d. Stvar se može ovako predočiti kemijskim formulama:

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$$

To će reći: iz ugljičnoga dvokisa izlazi jedan atom kisika, a na njegovo mjesto dolaze dva atoma vodika iz vode; tako nastaje CH_2O, t. j. formaldehid, a oba se atoma kisika (jedan iz CO_2 i jedan iz H_2O) združuju u molekulu kisika, i to je onaj plinski kisik, što izlazi iz zelenoga bilja, dok se u njemu zbiva asimilacija uz sunčano svijetlo. Sada — tako veli B a e y e r o v a hipoteza — iz formaldehida, koji kao i svi aldehidi ima sposobnost polimerizacije, t. j. združivanja pojedinih molekula u veće komplekse, u veće molekule, lako se stvara: $6 \times CH_2O = C_6H_{12}O_6$, t. j. jedna molekula heksoze. Iz heksoze pak kao iz jednoga od najnižih ugljikovih hidrata izgrađuje se onda skrob, kao jedan od najviših ugljikovih hidrata, i to najviših po veličini svoje molekule. To se zbiva, kako smo već čas prije istakli, polimerizacijom.

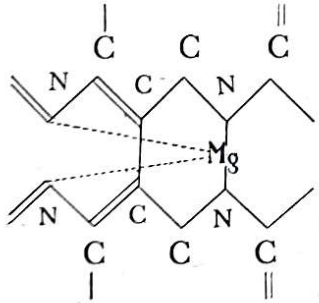
Kolikogod se ta hipoteza čini prosta i opravdana, kad imamo na umu svojstva aldehida, među kojima je formaldehid najprostiji i prvi član, a onda sposobnost ugljikovih hidrata, da se u prisustvu fermenata stvaraju od viših niži, i obrnuto od nižih viši, ipak još do danas nije uspjelo potpuno eksperimentski utvrditi spomenutu hipotezu. Najveća je teškoća, što se u bilju za vrijeme asimilacije ne može dokazati prisustvo formaldehida. Tek u najnovije vrijeme, čini se, pošlo je za rukom naći taj spoj u biljnim stanicama. Razlog pak, zašto je tako teško naći u zelenom bilju taj organski spoj, koji se drukčije može lako uglaviti, jamačno je u onoj općenitoj pojavi, što se pokazuje kod kemijskih procesa u živim bićima, da se izvjesni, posredni kemijski produkti, nalaze i stvaraju u njima u m i n i m a l n i m količinama. Neprestano i neprekinuto teče proces dalje, pa se i ne opažaju sve stepenice, kojima on prolazi. Tek, kad dođe u posljednji svoj stadij, t. j. kad se u našem slučaju stvori skrob, može se naći veća količina tako nastaloga produkta. Iz toga izlazi, da kod objašnjenja kemijskih procesa u živim bićima vrše osobito znatnu ulogu mikrokemijske metode, pa ima nade, da će usavršavanjem tih metoda napokon biti objašnjen postanak skroba u zelenu bilju. Dakako uz B a e y e r o v u hipotezu o tom procesu ima još i drugih shvaćanja i hipoteza, no mi se nećemo zabaviti njima dalje. Glavna nam je svrha bila, da u kratkim

crtama prikažemo učestvovanje pojedinih faktora i put, kojim eventualno teče taj bez sumnje najznatniji kemijski proces na našoj Zemlji.

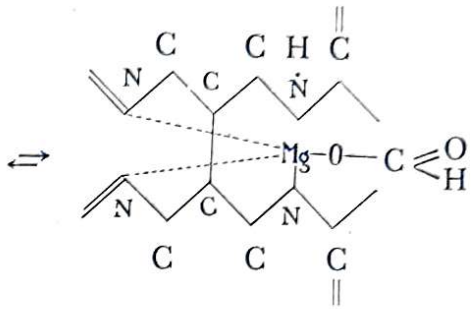
Posredovanjem asimilacije ugljičnoga dvokisa zbiva se neprestano u nama i oko nas vječita izmjena materije i energije. Svaka biljka i svaka životinja prikuplja u sebi organsku građu, materiju, i u njoj pohranjenu energiju. Kad ugine individuum, t. j. kad se razori i razruši njegova organska građa, onda preostaje od njega organski materijal, koji je izgrađivao njegove stanice i tkiva. Taj ne propada za život! No biljka ne može organski materijal uginulog bilja i uginulih životinja direktno upotrebiti za svoje kemijske procese i sinteze i izgrađivanja nove žive materije. Između biljnoga i životinjskog carstva natiskuju se kao posrednici nebrojeno i silno mnoštvo mikroorganizama. Oni priječe, da ne propadnu velike mase organske građe uginulih bića za ekonomiju života na našoj Zemlji. Zato su oni najbliži posrednici harmoničnoga odnosa između bilja i životinja, a taj odnos uvjetuje trajan i bujan život jednih i drugih. Mikroorganizmi ruše kemijsku građu uginulih stanica i prevode je napokon u početni, anorganski stadij, između ostaloga poglavito natrag u ugljičnu kiselinu i vodu.

2. KEMIJSKA STRANA PROCESA ASIMILACIJE. Nakon općenitih misli i hipoteza o procesu asimilacije i njegovu značenju možemo navesti nekoje novije kemijske slike o tom procesu.

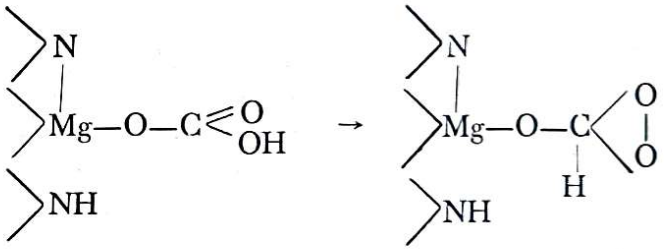
Prema novijim istraživanjima držimo, da onaj dio u strukturi klorofila, gdje se nalazi fotokemijski aktivni elemenat magnezij veže ugljičnu kiselinu ovako, kako nam pokazuju strukturske formule:



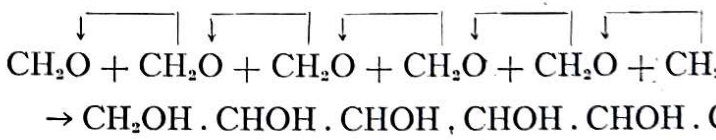
$$+ CO_2 + H_2O \rightleftarrows$$



Istraživači kemizma asimilacije zamišljaju sebi, da sada apsorbovano svijetlo u klorofilnoj molekuli samo izvodi jedan daljni rad u procesu asimilacije, i to, da tako izmijeni valencije u molekuli ugljične kiseline, da dođe do pregrupacije atoma, t. j. do formaldehidova peroksida. Tu pregrupaciju možemo sebi predočiti ovako:



To će reći, spoj klorofila s ugljičnom kiselinom, prelazi pregrupacijom atoma u spoj klorofila s formaldehidovim peroksidom. I sad se iz tako nastaloga peroksida odcijepi postepeno molekula kisika tako, da uz gubitak te molekule napokon klorofil prijeđe u prvotno stanje, a formaldehidov peroksid prijeđe u formaldehid i kisik. Tako dolaze najnovija istraživanja i kemijska shvaćanja o asimilaciji u kontakt s idejom B a e y e r o v o m iz 1870. god., da je formaldehid prvi produkat asimilacijskoga procesa. Iz njega — kako smo već kod sinteze ugljikovih hidrata govorili — može polimerizacijom doći do heksoze. To možemo predočiti ovako:

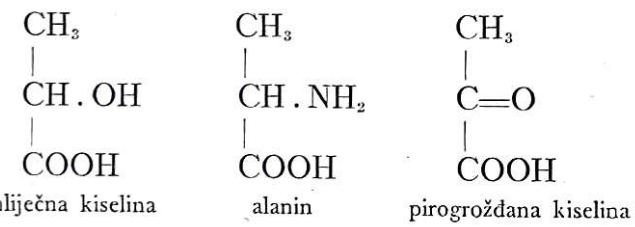


$$CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2OH \,.\, CHOH \,.\, CHOH \,,\, CHOH \,.\, CHOH \,.\, CHO$$

Iz svega toga slijedi, da kod vezanja ugljične kiseline, postanja formaldehida i napokon postanja najprostijega ugljikova hidrata, vrši vrlo znatan zadatak nezasićen i aldehidski karakter izvjesnih organskih spojeva, koji učestvuju kod tih kemijskih procesa.

Pobliže promatranje mijene tvari ugljikovih hidrata sa stajališta fiziološke kemije dovodi do zaključka, da ugljikovi hidrati mogu nastati i iz drugoga kemijskoga materijala u živim bićima, poglavito iz masti i proteina. To će reći, da opstoji dublja genetska veza između tri glavne skupine organskoga materijala u živim bićima. Kada upoznamo te sve tri skupine moći ćemo tu genetsku vezu nešto bolje osvijetliti. Zasad ćemo samo istaći, da s kemijskoga stajališta u toj mijeni vrše jamačno vrlo znatan zadatak organski spojevi s tri atoma ugljika u molekuli, a to su mliječna kiselina, pirogrožđana kiselina i α-aminopropionska kiselina ili alanin. Mliječna je kiselina ($C_3H_6O_3$) polovina molekule jedne heksoze ($C_6H_{12}O_6$). Njezin odnos spram alanina i pirogrožđane kiseline razbiramo iz njihovih strukturskih formula:



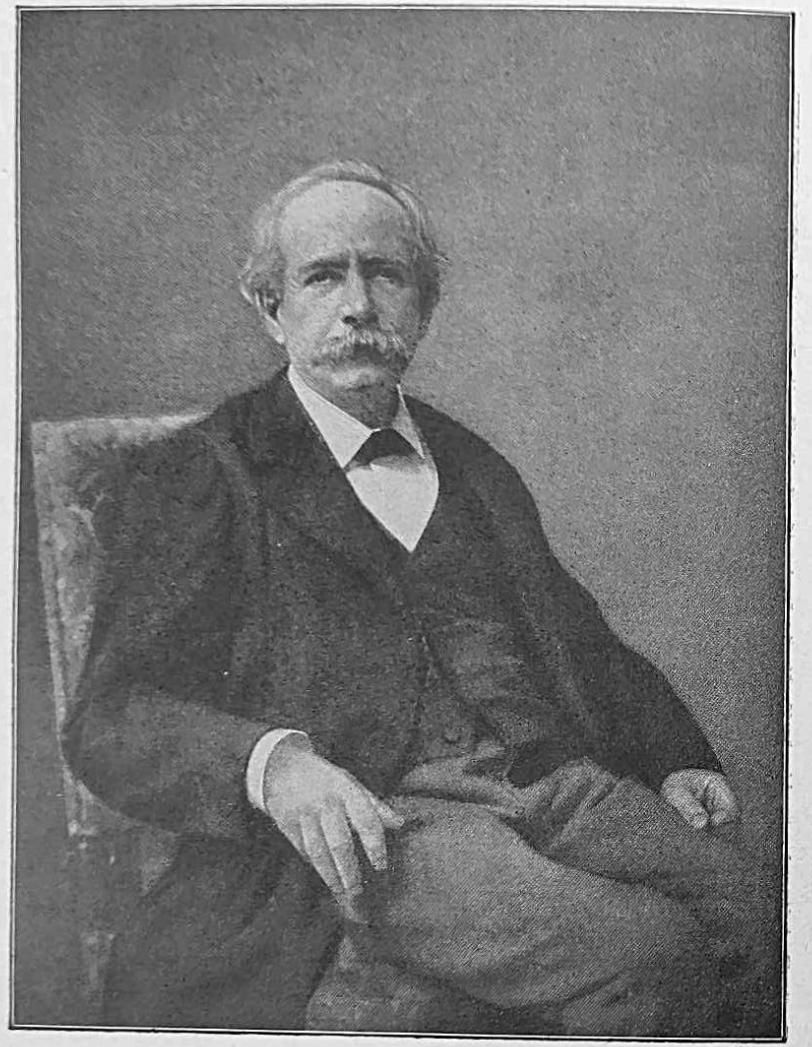
mliječna kiselina — alanin — pirogrožđana kiselina

Poradi toga treba u biokemiji dobro računati. s ta tri organska spoja i s njihovim kemijskim karakterom, jer ćemo na osnovi toga moći donekle zaviriti u zamršenu mijenu tvari u organizmima.

MASTI I ULJA.

1. OPĆENITA KEMIJSKA I FIZIČKA SVOJSTVA MASTI I ULJA. Biokemija sabire obično veliko mnoštvo kemijskih individuuma u skupine spojeva, koje su većma karakterizovane po svom biokemijskom značenju, negoli tačno prema svome kemijskom karakteru. Tako je u novije vrijeme od strane fizioloških kemičara pače i skupina tačno kemijski definovanih i još sredinom prošloga stoljeća po velikom Berthelotu sintetski priređenih spojeva — a to su masti i ulja — uvrštavana u zajedničku skupinu s tjelesima, koja su jamačno po svom kemijskom karakteru različna od njih, ali se po nekim spoljašnjim fizičkim svojstvima s njima podudaraju. Fiziološki kemičar Ivar Bang stavio je masti i ulja u jednu zajedničku skupinu spojeva, nazvanu lipoidi ili lipidi. No mi ćemo najprije napose promotriti karakteristična svojstva samih masti i ulja, a onda posebno svojstva pojedinih skupina lipoidnih tjelesa. I to zato, što je mast tačno kemijski definovana stvar, a lipoid je samo fiziološka oznaka.

Proučavamo li masti različitog bilja i životinja, to ćemo se lako već po spoljašnjim, fizičkim svojstvima uvjeriti, da su masti različnih živih bića također različne, što više, da ni u svim organima jednoga te istog živog bića nije uvijek posvuda jednaka mast. To je sadržano i u nazivima za mast, što ih upotrebljavamo i u svakidašnjem životu. Tako na pr. govorimo salo, loj, ulje, maslac, itd. Naročito je razlika u tom, što je jedna vrsta masti kruća, a druga većma ili posve tekuća, jedna je bijela, druga žuća ili žućkastija, jedna bez ikakvoga mirisa, druga nekoga posebnog vonja, a i tek im je različan. No sve se vrste masti mogu zagrijavanjem pretvoriti u tekućinu, koja pliva na vodi, t. j. ima manju specifičnu težinu od vode. Iz rastaljenoga stanja ne mogu se masti daljnim zagrijavanjem pretvoriti u paru, one ne hlape, nego će se uz pristup



Slika 38. Marcelin Berthelot.

uzduha zapaliti i izgorjeti svijetlim i vrućim plamenom. Jednako se ne mogu u vodi otopiti, nego samo zgodnim mućkanjem po vodi raspršati kao malene čestice, koje daju vodi bijelu, mliječnu boju. Tako nastaje t. zv. emulzija masti ili ulja u vodi. U uzduhu je čista mast dosta stabilna, no ipak s vremenom postane žgaravu (ranketljiva).

Masti i ulja ima u bilju i životinjama na stotine vrsta, pa se obično nazivaju po organizmu, od kojeg potječu, na pr. svinjska mast, uljikino ulje, kravlji maslac itd. Nećemo se ovdje upuštati u opisivanje svojstava, dobivanja i upotrebe različnih masti i ulja. Najznatnije o tom poznato nam je iz svakidašnjega života i prelazi naš zadatak. Mi ćemo se pozabaviti malo pobliže kemijskim sastavom masti i ulja, da upoznamo, iz čega je sastavljena ta građa živih bića. To nam je potrebno u prvome redu, hoćemo li da se upoznamo s postankom masti, s njihovom pretvorbom i ulogom u živim bićima.

Masti su izgrađene samo od tri elementa i to od ugljika, vodika i kisika. Molekule masti, kao i molekule organskoga materijala živih bića uopće relativno su velike. U njima ima mnogo više atoma ugljika i vodika, a tek nekoliko (obično šest) atoma kisika. Ova pretežnost ugljikovih i vodikovih atoma u mastima razlog je onom znatnom svojstvu masti, kojim one nadmašuju ostale skupine organskoga materijala u živim bićima, t. j. ugljikove hidrate i bjelančevine, a sastoji se u tom, da masti bilo polaganim sagorijevanjem u živim bićima, bilo naglim gorenjem izvan organizama, oslobađaju veću količinu topline, negoli jednake količine ugljikovih hidrata, dotično bjelančevina. Budući da u molekulama masti ima mnogo više ugljikovih i vodikovih atoma, koji se lako spajaju s kisikom uz oslobađanje topline, a manje kisikovih, koji kod sagorijevanja ne dolaze u obzir, to mast nesamo rado gori, nego i daje kod gorenja obilnu toplinu. O toj pojavi računa naročito fiziologija ishrane.

No nije to sve što se zna o kemijskom sastavu masti. Kako su molekule masti velike, to su se našla zgodna kemijska sredstva, kojima se mogu rastaviti u manje molekule organskih tjelesa, t. j. mi možemo iz masti i ulja dobiti neke stalne organske spojeve, za koje onda opravdano držimo, da izgrađuju mast. Ti organski spojevi imaju još dosta velike molekule, ali ipak znatno manje od same masti.

Pa koje su to sastojine i kako dolazimo do njih?

Sve prirodne masti i ulja pokazuju u sebi dvije komponente. Jedna je komponenta alkoholskog, a druga kiselinskog karaktera. Zato možemo s pravom kazati, da masti

i ulja pripadaju u skupinu organskih spojeva, što ih zovemo esterima. One su dakle spojevi alkohola s kiselinama.

Alkoholska komponenta u prirodnim mastima jeste nama dobro poznati trovaljani alkohol, za koji bilježimo ovu strukturu:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Poznato nam je, da je to tekućina slatka ukusa, visoka vrelišta (290°), topi se u vodi.

Zbog te komponente možemo masti nazvati još i gliceridi. No glicerin nije jedini alkohol, koji je zastupan u tjelesima, koja ubrajamo među prirodne masti i ulja. Od ostalih alkohola spomenućemo još cetilni alkohol ($C_{16}H_{33}OH$), zatim karnaupski alkohol ($C_{24}H_{49}OH$) i miricilni alkohol ($C_{30}H_{61}OH$). No ipak je glicerin najčešći alkohol u običnim mastima i uljima. Zato treba imati u vidu kod proučavanja masti njegova svojstva, što smo ih upoznali u organskoj kemiji, a i kod naših kemijskih analitskih vježbi.

Od masnih kiselina, koje se nalaze u mastima i uljima, ističu se osobito tri, koje smo također već u organskoj kemiji pobliže upoznali. To su zasićene jednobazične masne kiseline palmitinska ($C_{15}H_{31} \cdot COOH$), zatim stearinska kiselina ($C_{17}H_{35} \cdot COOH$) i nezasićena jednobazična masna kiselina uljna ili oleinska kiselina ($C_{17}H_{33} \cdot COOH$). Osim tih kiselina ima u prirodnim mastima i uljima još drugih kiselina. To su u prvom redu neke niže jednobazične zasićene masne kiseline, kao na pr. valerijanova ($C_4H_9 \cdot COOH$), zatim kapronska ($C_5H_{11} \cdot COOH$) i kaprilna kiselina ($C_7H_{15} \cdot COOH$). Dalje su zastupane, osobito u bilju, još i ove kiseline: kaprinska kiselina ($C_9H_{19} \cdot COOH$), laurinska kiselina ($C_{11}H_{23} \cdot COOH$), miristinska kiselina ($C_{13}H_{27} \cdot COOH$), zatim arahinska kiselina ($C_{19}H_{31} \cdot COOH$) i karnauba kiselina ($C_{23}H_{47} \cdot COOH$). Najobičnija nezasićena jednobazična kiselina jeste spomenuta uljna kiselina, koja po svom tekućem

stanju daje mastima njihovu polutekuću, dotično tekuću konzistenciju (ulja). No i osim te nezasićene jednobazične kiseline ima u prirodnim uljima, na pr. u sezamovu ulju, nezasićena jednobazična kiselina eruka kiselina ($C_{21}H_{41} \cdot COOH$). Ona je dakle kiselina iz reda uljnih kiselina i ima kao i ta u svojoj konstituciji jedan dvostruki vez. Zatim su osobito u ribljim uljima (t. zv. tranima) zastupane nezasićene kiseline iz reda uljnih kiselina, naročito Döglingova kiselina, što je ima u tovarovu ulju, zatim gadoleinska kiselina ($C_{19}H_{37} \cdot COOH$) i napokon jekorinska kiselina ($C_{18}H_{35} \cdot COOH$).

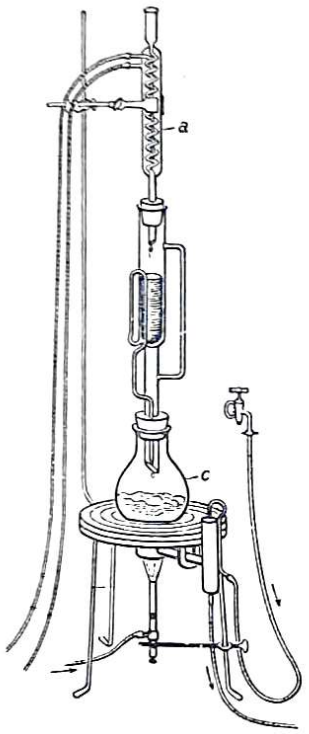
Osim tih nezasićenih kiselina ima u biljnim mastima nezasićenih kiselina iz reda lanenouljnih kiselina ($C_nH_{2n-3} \cdot COOH$). To je u prvom redu sama lanenouljna ili linolna kiselina ($C_{17}H_{31} \cdot COOH$). U svojoj strukturi ima ta kiselina dva dvostruka veza.

Još treba spomenuti, da u mastima i uljima ima još i nekih oksikiselina. Tako na pr. zasićena jednobazična dioksistearinska kiselina [$C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot COOH$], a i jedna nezasićena oksikiselina u ricinovu ulju, koja se zato zove ricinolna kiselina ($C_{17}H_{32} \cdot OH \cdot COOH$).

Tako smo naveli glavne alkoholske i kiselinske komponente u mastima. Od njihove prirode zavisi fizički i kemijski karakter pojedinih masti i ulja.

Masti i ulja odlikuju se svojom topljivošću u nekim indiferentnim organskim otapalima, kao što su na pr. etar, kloroform, benzol, sumporougljik, ugljikov tetraklorid, petrolni etar itd. Hoćemo li dakle iz kojeg biljnog ili životinjskog organa ili tkiva izlučiti mast ili ulje, to treba da iz osušenoga dotičnoga predmeta izvršimo ekstrakciju, i to najzgodnije čistim etrom u Soxhletovu aparatu, što nam ga pokazuje naša slika. Osušeni organ ili tkivo, iz kojega hoćemo ekstrahovati mast, treba staviti u srednji dio aparata, u jednu čahuru od hartije za filtrovanje. Na to treba nalijati toliko etra, da čahura sa svojim sadržajem bude prekrivena etrom i da etar proteče u staklenu tikvicu. Na taj srednji dio nastavljeno je povratno hladilo, a sam srednji dio aparata utaknut je čepom u staklenu tikvicu, koja stoji na vodenoj kupelji. Zagrijavanjem prelazi etar u paru, odlazi iz staklene tikvice kroz odvodnu cijev u povratno hladilo, odanle se vraća, kap po kap,

na čahuru i kad je ponovo prekrije, procuri kroz spojenu cijev dolje u tikvicu. Odatle ponovo odlazi u hladilo, pa se taj proces neprestano ponavlja tako dugo, dok ista količina etra ne izvuče potpuno mast ili ulje iz dotičnoga organa i ne prenese ga svega u staklenu tikvicu. U njoj se dakle sabrala sva mast i ulje, pa isparimo li etar, dobićemo tu masnu tvar, u kojoj se eventualno nalaze još i malene količine drugih tvari, nalik na mast upravo po tome, što se tope u etru i što ih kao t. zv. lipoidâ u malenim količinama također ima u biljnim i životinjskim organima i tkivima.



Slika 39. Soxhletov aparat za ekstrakciju.

Ovako izolovanoj masti možemo odrediti njena karakteristična kemijska i fizička svojstva. Kako istraživanje masti i ulja nije samo znatan zadatak fiziološke kemije, nego i tehničke kemije, to je običaj u priručnicima za istraživanje masti i ulja govoriti o posebnim karakterističnim konstantama, što ih određujemo, kao stalno svojstvo pojedinih masti i ulja.

2. KARAKTERISTIČNE KONSTANTE MASTI I ULJA. Kemijska i fizička svojstva neke masti ili ulja upoznaćemo po izvjesnim određenjima, što ih ovdje ukratko navodimo. To su:

a) Određenje specifične težine. Tu saznajemo areometrom ili piknometrom kod 100°, ili tako, da mast grijanjem najprije oslobodimo vlage i uzduha, a zatim ohlađenu donesemo u smjesu od 3 dijela vode i 1 dijela 90—91% alkohola. Sada dodajemo toliko vode ili alkohola uz miješanje, dok mast ne pliva upravo u sredini tekućine. Nakon toga se tekućini areometrom odredi specifična težina. Ta je jednaka specifičnoj težini masti.

b) Određenje u vodi netopljivih masnih kiselina (Hehnerov broj). U tu svrhu stalimo 20—30 g masti u vodenoj kupelji i procijedimo kroz suhi filtar. Nakon ohlađenja odvagnemo posudicu (čašu) zajedno s masti, uzmemo štapićem 3—4 g i ostatak ponovno odvagnemo, da doznamo, koliko smo masti uzeli. Uzetu količinu stavimo u čašu od 250 ccm, dodamo 50 ccm alkohola i 2 g staljenoga i stučenog KOH, i na vodenoj kupelji grijemo miješajući tako dugo, dok se potpuno ne osapuni (5—10 minuta), što ćemo poznati po tom, da se uz dodatak nešto vode tekućina više ne muti. Sada odstranimo alkohol od sirupaste tekućine na vodenoj kupelji, ostatak otopimo u 100—150 ccm vode, dobro zakiselimo sa HCl ili H_2SO_4 i grijemo tako dugo, dok se masne kiseline ne slože kao ulje i ne odijele od kiselinske otopine. Izlučene masne kiseline onda sakupimo na dvostrukom odvagnutom filtru i ispiremo vrućom vodom dotle, dok 2—3 ccm filtrata više ne pocrvene otopinu lakmusa. Zato su potrebne ca. 2 l vode. Kad se tvar na filtru ohladi, osušimo filtar i u odvagnutoj posudici grijemo kod 100° do konstantne težine (2—3 sata) i nakon ohlađenja u eksikatoru vagnemo.

Svinjska mast sadrži ca. 95,5% u vodi netopljivih kiselina.

c) Određenje Reichert-Meisslova broja ili sadržaja hlapljivih kiselina. Te se kiseline ujedno u vodi tope! U tu svrhu donesemo tačno 5 g filtrovane masti u ca. 300 ccm veliku Erlenmeyerovu tikvicu, dodamo 2 g KOH i 40 ccm 70% alkohola. Smjesu grijemo na vodenoj kupelji uz protresavanje, dok se nastali sapun više ne pjeni, t. j. dok se sav alkohol nije ispario. Ostaci alkohola mogu se izduvati provođenjem uzduha. Sada odmah otopimo smjesu u 100 ccm vode, dodamo 40 ccm H_2SO_4 (1 : 10) i destilujemo uz hladilo iz iste posude (dobro je dodati plovučca!). Destilat hvatamo u tikvici od 110 ccm, koju količinu treba za pola sata predestilovati. Od toga, nakon stajanja od četvrt sata u vodi od 15°, procijedimo kroz suhi filtar 100 ccm, dodamo nešto fenolftaleina (1 : 100) i titrišemo s n/10 KOH. Potrošena lužina onda se preračuna na prešlih 110 ccm destilata. Broj potrošenih ccm n/10 KOH za destilat od 110 ccm od 5 g masti, označuje se kao Reichert-Meisslov broj. Taj

broj na pr. za maslac iznosi 28 ccm, dok je za životinjske masti ca. 0,6 ccm.

d) Određenje Hüblova jodnog broja t. j. nezasićenih kiselina. Za to određenje potrebne su tačno priređene ove otopine: 1. otopina J i $HgCl_2$ (obično zvana samo jodna otopina). Ona se sastoji iz 25 g J u 500 ccm 95% C_2H_5OH i 30 g $HgCl_2$ u 500 ccm 95% C_2H_5OH.

2. $Na_2S_2O_3$-otopina; priređujemo je otapanjem 24 g uleđene soli ($Na_2S_2O_3 . 5\ H_2O$) u 1.000 ccm vode, a titar prema Volhardu odredimo ovako: Odvagnemo tačno 3,8747 g čista preuleđenoga $K_2Cr_2O_7$ i otopimo u 1.000 ccm vode. Zatim donesemo 10 ccm 10% KJ-otopine u ca. 750 ccm veliku bocu s brušenim čepom, tome dodamo 5 ccm 25% HCl i pustimo iz birete u bocu tačno 20 ccm $K_2Cr_2O_7$-otopine. Svaki ccm te otopine oslobodi tačno 0,01 g J, dotično u svemu 0,2 g joda.

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 14\,HCl = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,J_2$$

Jod titrišemo s $Na_2S_2O_3$ tako, da otopinu tiosulfata puštamo iz birete uz rotiranje boce, sve dok tekućina ima još slabu smeđu boju. Zatim dodamo nešto skrobne otopine i opet, kap po kap, tiosulfata, dok modra boja ne iščezne:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

3. KJ-otopina: 100 g KJ u 1.000 ccm vode (kontrola sa HCl na eventualni jodat; oslobađa se J_2, koji treba onda oduzeti od 0,2 g).

4. Otopina skroba: 0,5 g Amylum oryzae staremo s 50 ccm vode i uz miješanje ugrijemo do vrenja.

5. $CHCl_3$. Kontrola: 10 ccm $CHCl_3$ + 10 ccm jodne otopine titrišemo nakon višesatnoga stajanja.

Određivanje: 0,8—1,0 g masti (ulja 0,2—0,4 g) odvagnemo u malenoj cjevčici i ubacimo je u bocu (ca. 750 ccm) s brušenim čepom, kod čega je dobro da se cjevčica razbije. Sada dodamo 20 ccm $CHCl_3$ (kod ulja 10 ccm) i 25 ccm jodne otopine. Ako je više tvari odvagnuto treba uzeti 50 ccm jodne

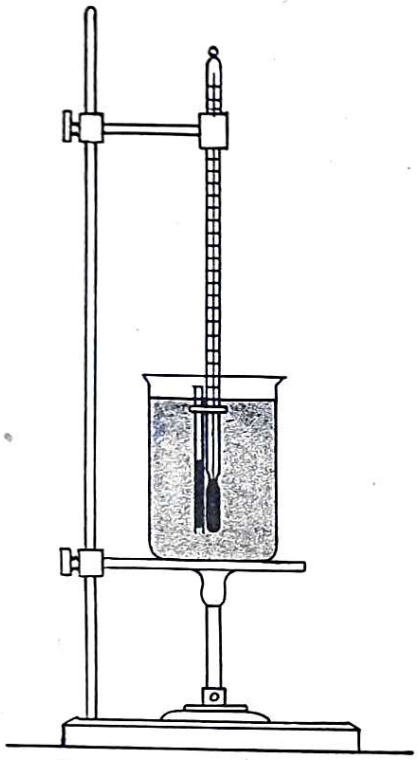
otopine. Bocu odmah zatvorimo, kako smo prije toga čep nakvasili KJ-otopinom, da ona zadrži jod, koji bi event. hlapio. Nastala smjesa treba da dade bistru otopinu, drukčije bismo trebali davati još $CHCl_3$. Zatvorena boca stoji na tamnom mjestu. Glavni se dio joda apsorbuje u prva dva sata, a dovršena je reakcija kod masti i ulja nakon 6—8 sati. Nakon toga dodamo u bocu 25—30 ccm KJ 10% i protresemo, a tada još 400 ccm vode. Kod višekratnoga rada treba uvijek dodavati jednaku količinu vode. Nastane li crveni talog od HgJ_2, treba dodati više KJ. Suvišak joda, koji je potreban za kvantitativnu apsorpciju, nalazi se dijelom u vodi a dijelom u $CHCl_3$. On se veže za $Na_2S_2O_3$, koji dodajemo iz birete uz protresavanje boce tako dugo, dok je smjesa još slabo obojana. Tek sada dodamo nekoliko kapi skrobne otopine i titrišemo do kraja.

Za kontrolu je potrebno napraviti slijepi pokušaj s 25 ccm jodne otopine + 20 ccm $CHCl_3$ (bez masti!). Smjesa stoji jednako dugo u boci i onda je razrijedimo i titrišemo onako, kao i kod pokušaja s masti. Razlika obaju rezultata nadaje količinu apsorbovanoga joda i preračuna se na jod. dotično na 100 g masti. Tako nađeni broj zove se jodni broj. Taj broj iskazuje količinu joda, što je veže 100 g istraživane masti ili ulja.

e) Ustanovljenje kiselinskoga broja. To je zapravo broj mg KOH, potrebnih za neutralizaciju u 1 g suhe procijeđene masti sadržanih slobodnih kiselina. Otopimo 5—10 g masti u Erlenmeyerovoj tikvici u trostrukoj količini smjese jednakih dijelova 96% alkohola i etra, dodamo 1 ccm fenolftaleina i titrišemo s n/10 KOH.

f) Određenje Köttstörferova broja ili broja osapunjenja. To je broj mg KOH, koji se veže za sve kiseline, sadržane u 1 g suhe masti. Zato je potrebna n/2 alkoholska otopina KOH i n/2 HCl. Uzmemo 1—2 g procijeđene masti, prenesemo je u Erlenmeyerovu tikvicu sa širokim grlom, dodamo 25 ccm titrisane alkoholske KOH i grijemo uz povratno hladilo 15—30 minuta na vodenoj kupelji, da slabo vrije. Kad se već ne vide masne kapljice, osapunjenje je svršeno. Nakon dodatka 1 ccm fenolftaleina titrišemo

još vruće s n/2 HCl. Jednako napravimo i slijep pokušaj, da 25 ccm alkoholske KOH jednako vrijeme grijemo i titrišemo.



Slika 40. Aparat za ustanovljenje tališta masti.

g) K o n s t a t o v a n j e g l i c e r i n a. 2—3 g suhe masti osapunimo s KOH + $+ C_2H_5OH$; alkohol istjeramo, ostatak otopimo u vreloj vodi i sapun razorimo sa HCl. Kad su se kiseline skrutile, filtrujemo i u filtratu ustanovimo glicerin tako, da ga slabo olužimo s K_2CO_3. Tu otopinu, kod temperature najviše do 80°, isparimo do sirupa ili kaše, jer ima anorganskih soli. Ostatak pomiješamo ižarenim Na_2SO_4 i ekstrahujemo u Soxhletu suhim acetonom (5—6 sati). Aceton zatim isparimo, glicerin ostavimo 4—5 sati u tikvici kod temperature od 75° do 80°, zatim jedan sat kod 90—95° i nakon ohlađenja u eksikatoru vagnemo.

h) T a l i š t e. Za to određenje otalimo nešto masti na staklu od sata, usišemo u otvorene kapilare u duljini od 1 cm, pa onda ostavimo da miruje 24 sata. Nakon toga učvrstimo na termometar i određujemo talište u vodi u čašici, koju grijemo. Takav aparat za ustanovljenje tališta masti vidimo na našoj slici.

Svaka mast ima prilično konstantno talište, na pr.:

Čovječja mast	17,5°
Guščija mast	26—34°
Maslac	28—33°
Konjska mast	ca. 40°

Svinjska mast	36—46°
Kokošja mast	33—40°
Pasja mast	37—40°
Govedi loj	41—49°
Ovčji loj	44—51°

i) S m r z a v a l i š t e. Kod masti ono je niže od tališta. Određujemo ga tako, da procijeđenu mast stavimo u običnu epruvetu u visini od 2—3 cm. Termometar objesimo tako, da mu je kuglica sa živom potpuno u masti. Epruvetu stavimo u vodu, ugrijanu na 40—50° i prepustimo samostalnom ohlađenju. Živa pada i napokon se kod skrućivanja dulje vremena zadrži na jednom mjestu; to je smrzavalište masti.

j) U s t a n o v l j e n j e r e f r a k c i j e. Za to ima naročiti optički aparat tvrtke Zeiss. U novije vrijeme nalazimo na pr. u modernim farmakopejama za pojedine masti i ulja određenu i njihovu refrakciju. Tako na pr. iznosi refrakcijski eksponenat uljikina ulja kod + 36° C 1,5440. Budući da je određenje refrakcije vanredno tačno i osjetljivo, to nam ono može poslužiti kao osjetljiv znak za ustanovljenje identičnosti neke masti ili nekoga ulja.

3. UNUTRAŠNJA STRUKTURA, IZGRAĐIVANJE I RAZGRAĐIVANJE MASTI I ULJA. Od tri osnovne skupine organskih spojeva u živim bićima — a to su ugljikovi hidrati, masti i proteini — masti su ona skupina, koja je relativno najbolje kemijski proučena. Već na početku prošloga stoljeća (1811. god.) upoznao je C h e v r e u l kemijski sastav masti, t. j. on je ustanovio, da su to spojevi glicerina i masnih kiselina, a sredinom prošloga stoljeća priredio je B e r t h e l o t (1854. god.) od glicerina i masnih kiselina prirodnim mastima analogne spojeve, što ih možemo nazvati gliceridi. Tu sintezu izveo je on naprosto tako, da je glicerin i masne kiseline zagrijavao izvjesno vrijeme na stalnoj povišenoj temperaturi od 200° u zataljenim cijevima. U novije vrijeme također je izvedena sinteza glicerida na više različitih načina. Tako na pr. ona polazi za rukom, kad na klorderivat glicerina, koji zovemo α-monoklorhidrin utječemo natrijevom soli koje masne kiseline, na pr. natrijevim stearatom. Reakcija onda teče ovako:

$$\begin{array}{lll} \alpha & CH_2 . OH & CH_2 . OH \\ & | & | \\ \beta & CH . OH + C_{17}H_{35} . COO . Na = NaCl + & CH . OH \\ & | & | \\ \alpha & CH_2 . Cl & CH_2 . OOC . C_{17}H_{35} \end{array}$$

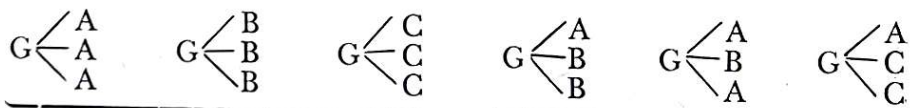
α-monoklorhidrin — α-monostearinski glicerid

Tim putem možemo doći dalje do bi- i naposljetku do triglicerida sa stearinskom kiselinom. To je onda mast!

Kako nam je poznato, osim stearinske kiseline u mastima i uljima zastupane su još naročito palmitinska i uljna kiselina. Prema tome možemo idealizovanu strukturu molekule jedne masti napisati ovako:

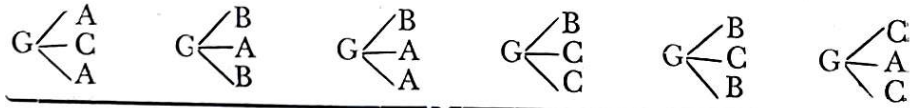
$$\begin{array}{l} CH_2 . OOC . C_{15}H_{31} \\ | \\ CH . OOC . C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2 . OOC . C_{17}H_{33} \end{array}$$

To je dakako idealizovana formula. Masti i ulja su upravo poradi toga u izvjesnim smjerovima, na pr. što se tiče tališta, jodnoga broja i ostalih navedenih konstanta različite, što u njima mogu za glicerin biti vezane, bilo jednake, bilo različite masne kiseline, i to na različitim mjestima. Označimo li glicerin slovom G, a palmitinsku, stearinsku i oleinsku kiselinu slovima A, B i C, to možemo napisati ovakve kombinacije između njih:

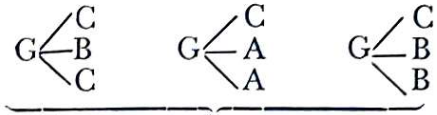


I

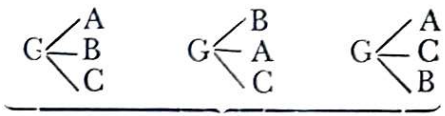
II



II



II



III

Iz toga razbiramo, da opstoje tri skupine kombinacija između glicerina i triju različitih masnih kiselina. Dobijemo li dakle kod saponifikacije izvjesnih masti jednake količine glicerina i masnih kiselina, to odatle još uvijek ne slijedi, da te masti imaju potpuno jednaku unutrašnju strukturu. Zato govorimo, da se masti mogu podijeliti u homoacidne i heteroacidne masti t. j. koje imaju u sebi jednake ili različite kiseline. No još uvijek kod toga možemo imati mješavinu homoacidnih masti kao jednu mast, na pr. mješavinu tripalmitina, tristearina i trioleina, ili opet heteroacidnu mast, u kojoj mogu da budu, prema prije navedenome, kiselinski preostaci u molekuli različito razmješteni. Zato kraj svega toga, što dobro poznamo komponente masti i način kako su te komponente vezane, ipak ne možemo za jednu prirodnu mast ili ulje potpuno sigurno kazati, kakva je u p r a v o n j e n a unutrašnja struktura.

U živim bićima, i u bilju i u životinjama, masti se izgrađuju i razgrađuju. Potpuno tačnu sliku o tome ne možemo još danas stvoriti. Mi možemo zamisliti, da glicerin nastaje u bilju analogno kao i ugljikovi hidrati, t. j. da asimilacijom ugljičnoga dioksida i vode nastaje najprije formaldehid ($H.C\lessdot^{O}_{H}$), od kojega združenjem triju molekula nastaje gliceroza, dotično sam glicerin. Kod postanja masnih kiselina, put je jamačno mnogo zamršeniji. Mi sebi možemo predočiti, da iz acetaldehida dolazi postepeno do masne kiseline kondenzacijom preko izvjesnih intermedijskih produkata sve do kiselina s onolikim brojem ugljikovih atoma, koliko ih ima u stearinskoj, palmitinskoj i u oleinskoj kiselini. Taj put možemo donekle ilustrovati ovako: Dvije molekule acetaldehida stvaraju najprije kondenzacijom, kako nam je poznato, aldol:

$$CH_3 . C\lessdot^{O}_{H} + CH_3 . C\lessdot^{O}_{H} = CH_3 . CHOH . CH_2 . C\lessdot^{O}_{H}$$

Tako nastali produkat još je uvijek aldehidskog karaktera, pa se zato lako dalje oksiduje i daje β-oksimaslačnu kiselinu. Zamislimo li, da od te kiseline nastane lakton, to se on lako može redukovati, i tako nastane maslačna kiselina. To možemo predočiti ovako:

$$CH_3 . CHOH . CH_2 . C\lessgtr^{O}_{H} \rightarrow CH_3 . CHOH . CH_2 . COOH \rightarrow$$

aldol — β-oksimaslačna kiselina

$$\rightarrow CH_3 . CH . CH_2 . CO + H_2 \rightarrow CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$$

lakton — maslačna kiselina

Teče li ta procedura s većim brojem molekula acetaldehida, može ona dovesti i do kiselina sa 16, dotično s 18 ugljikovih atoma u molekuli. Do takvih parnih brojeva upravo i može doći kondenzacijom aldehida, koji ima u sebi dva ugljikova atoma, a takav je upravo acetaldehid.

Pored takvoga primarnog puta, prema kojemu zamišljamo postanje masti i ulja u bilju, možemo sebi predočiti također da masti postaju u živim bićima od drugoga, već gotova organskog materijala, u prvom redu od u g l j i k o v i h h i d r a t a. Tako na pr. zamišlja E. F i s c h e r, da od glukoze ($C_6H_{12}O_6$) kao aldehida, aldolskom kondenzacijom triju molekula, postaje produkat, koji redukcijom lako prelazi u stearinsku kiselinu ($C_{18}H_{36}O_2$). Noviji istraživači drže, da je vjerojatnije, da se glukoza najprije raspada u spojeve s manjim brojem ugljikovih atoma u molekuli, kao što su pirogroždana kiselina, acetaldehid, metilglioksal itd., a tek od njih, analogno, kako smo naprijed prikazali, kod kondenzacije acetaldehida, nastaju masne kiseline s velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Bilo kako bilo, fiziološka je činjenica, da u organizmima nastaju od ugljikovih hidrata masti, a s kemijskoga stajališta nema sumnje, da kod tih prijelaza vrše vrlo znatnu ulogu, po svojoj kemijskoj aktivnosti, a l d e h i d i i k e t o n i. Spomenućemo još da ima istraživača, koji drže, da masti u organizmu mogu nastati i od p r o t e i n s k o g a m a t e r i j a l a.

Znatan je fiziološki problem, kako masti, koje dolaze u naš organizam s našom hranom, budu rezorbovane i prilagodene specifičnim prilikama našega organizma. Nema naime sumnje, da se čovječja mast u izvjesnim smjerovima razlikuje od svinjske masti, kojom se obično hranimo. Zato opravdano držimo, da se mast i ulje u našem organizmu probavom i rezorpcijom jamačno dijeli u svoje komponente, a te se u našem organizmu združuju onako, da od njih nastane specifična mast, karakteristična za naš organizam. Kod toga dijeljenja masti u njihove komponente vrše u organizmima znatnu ulogu posebni fermenti ili encimi, koje obično nazivamo l i p o l i t s k i f e r m e n t i. O tim fermentima mi ćemo napose govoriti u poglavlju o fermentima uopće, pa će nam kod toga poslužiti kao pomagalo sve ono, što smo ovdje ukratko spomenuli o izgradivanju i razgradivanju masti i njihovih komponenata. Kako se tehnički masti razgrađuju u svrhu, da se iz njih dobije glicerin, sapuni i melemi (emplastra), bilo je govora već napose u organskoj kemiji.

LIPOIDI ILI LIPIDI.

1. KAKVE SPOJEVE VRSTAMO MEĐU LIPOIDE? Ima u organizmima još spojeva, koji su po svom kemijskom sastavu analogno građeni esteri s masnim kiselinama, kako su to i same masti. To su na pr. voštane tvari u biljkama i životinjama. Njima nije alkoholska komponenta glicerin, nego drugi, obično jednovaljani alkoholi s velikim brojem ugljikovih atoma u molekuli. Mi smo već u organskoj kemiji čuli, da se u voštanoj tvari u glavi kita nalazi cetilni ester palmitinske kiseline (C e t a c e u m = $C_{16}H_{33}$. OOC . $C_{15}H_{31}$). U tom se esteru nalazi, mjesto glicerina, jednovaljani cetilni alkohol, koji ima jednak broj ugljikovih atoma u molekuli kao i palmitinska kiselina. Jednako nam je tako poznato, da se u p č e l i n u v o s k u nalazi miricilni ester palmitinske kiseline ($C_{30}H_{61}$. OOC . $C_{15}H_{31}$). Kako vidimo, u tom se vosku nalazi, mjesto glicerina, kruti jednovaljani alkohol, miricilni alkohol ($C_{30}H_{61}$. OH). No osim tih spojeva, koji su po svom sastavu analogni mastima, fiziološka kemija skuplja pod imenom lipoida, t. j. spojeva nalik na masti, još izvjesna tjelesa, fiziološki vrlo znatna, kojima je sličnost s mastima više spoljašnja, negoli unutrašnja. Spoljašnja zato, što se ti spojevi tope u istim indiferentnim organskim otapalima kao i masti. Ta otapala jesu na pr. etar, kloroform, benzol, petrolni etar itd.

Danas je biokemija lipoida i sa čisto kemijskoga, a još većma s fiziološkoga i patološkoga stajališta, jedan od centralnih problema tih nauka. Mi ćemo se u okviru deskriptivne biokemije pozabaviti tek s osnovnim rezultatima kemije lipoida. Evo kako je ponajprije do toga naziva došlo!

Još oko polovine prošloga stoljeća otkrivena su u organizmu neka organska tjelesa, nalik donekle na mast, naročito

kolesterin, što znači mast iz žuči, i lecitin ili vosku slično tijelo iz žumanca, no ni izdaleka se nije pomišljalo, da su ti spojevi od općenitoga i velikog značenja za život. Tek prije nekoliko decenija počela je nauka o životu veću pažnju priklanjati tim tjelesima kao gradi živih bića. Osobito otkad je švedski fiziolog O v e r t o n iznio misao — potkrijepljenu mnogim pokušajima — da se kolesterin i njemu slična tjelesa t. zv. zoosterini, a u bilju fitosterini, i onda lecitin i njemu slična tjelesa, što se poradi toga, jer imaju u sebi fosfora, zovu fosfatidi, nalaze u svakoj živoj stanici kao za život prijeko potreban sastavni dio. O v e r t o n je ujedno sva ta tjelesa, poradi sličnosti s mastima, nazvao l i p o i d i m a, t. j. tjelesima sličnima masti. I to, lipoidi su prema shvaćanju O v e r t o n o v u zato od značenja za život uopće, jer je svaka stanica u živu biću omeđena ili ograđena, nesamo svojom, sad manje, sad više istaknutom anatomskom membranom, kao što je na pr. celulozna membrana kod svih biljnih stanica i onda vezivna membrana kod mnogih životinjskih stanica, nego još i posebnom f i z i o l o š k o m m e m b r a n o m. To se doduše ne razbira onako pod mikroskopom, kao što se razbiru spomenute anatomske membrane, ali se može dokazati fiziološkim pokušajima i promjenama. Ti pokušaji dovode do zaključka, da ta vrlo znatna fiziološka membrana svih živih stanica treba da bude izgrađena od lipoidâ. Lipoidna je naime membrana, prema tom shvaćanju, spoljna granica svake žive stanice i poradi toga odlučan i znatan faktor kod prodiranja pojedinih tvari u stanice i kod izlaženja različnih produkata iz stanica, t. j. kod primanja hrane, kod sekrecija i ekskrecija, što ih neprestano vrše žive stanice. No nesamo to. Od lipoidne membrane zavisi utjecaj otrova, narkotika, lijekova itd. na stanice. Od nje zavisi prodiranje vode i u vodi otopljenih soli, kiselina i baza, u stanice, a kako su soli nosioci električnoga naboja zavise od lipoidne membrane električne prilike u stanicama, kao i uopće sposobnost razdražljivosti stanice, kao osobita oznaka njena života.

Većina je takvih navoda hipotetske prirode. Zato se mi nećemo napose baviti procesima, za koje je ovdje istaknuto, da ih reguliše lipoidna membrana kao fiziološka granica sta-

nica. No usprkos toga je uloga lipoida u živim bićima danas toliko uglavljena, da ih nauka o gradi živih bića ne smije mimoići. Evo ukratko najznatnije, što se navodi o njihovim svojstvima, o njihovoj fizičkoj i o njihovoj kemijskoj prirodi.

Dok masti i ulja čine jasno kemijski karakterizovanu skupinu spojeva — jer se u svima njima nalaze glicerin i neke organske kiseline — to se lipoidi ne mogu po svojoj kemijskoj prirodi svrstati samo u j e d n u skupinu kemijskih spojeva. Zajednička im je karakteristika sadržana u fiziološkoj njihovoj prirodi i zadatku, a osim toga veže ih sve i zajedno ih priključuje skupini prirodnih masti i ulja to, što se sva ta tjelesa — kako je već istaknuto — tope u nekim organskim otapalima, kao što su etar, alkohol, benzol itd.

Kemija lipoidâ još je u počecima. Istina, u posljednje je vrijeme iz organa i tkiva izolovan čitav niz spojeva, koji se vrstaju u lipoide, te su prozvani različnim imenima, ali se još uvijek opravdano sumnja, da li su sva ta tjelesa zaista kemijski individuumi. U jednu ruku, vrlo je teško odijeliti lipoide od masti i ulja — poradi topljivosti u istim otapalima — i onda još teže jedne lipoide od drugih, a u drugu ruku, ističu najodličniji istraživaoci u tom području, da su lipoidi vrlo labilni spojevi, koji se jamačno kemijski promijene, kad ih drastičnim metodama nastojimo izlučiti i odijeliti kao kemijske individuume. Upravo zato nećemo se ovdje upuštati pobliže u prikazivanje svih pojedinih, u novije vrijeme otkrivenih lipoida i metoda rada kod tih otkrića.

Spomenućemo najprije, da se e t r o m mogu ekstrahovati iz suha preostatka kojega organa ili tkiva gotovo sve masti, ulja i lipoidi z a j e d n o. Uklonimo li iz toga ekstrakta etar, dobićemo masti i lipoide iz naše tvari. Sada pak treba poći dalje! Prilično tačno odijelićemo masti i ulja od lipoida a c e t o n o m. U njemu se naime masti tope, a ne tope se oni lipoidi, koji imaju u sebi fosfora, t. zv. fosfatidi, kao što je na pr. l e c i t i n. Ekstrahujemo li dakle acetonom etarski preostatak, izvući će aceton iz njega sve masti, ulja i neke lipoide, i to poglavito k o l e s t e r i n, a ostaće kao netopljiv preostatak fosfatidi. Saberemo li sada acetonski ekstrakt, to se u njemu

nalazi pored masti i ulja još i kolesterin. Njega pak odijelićemo od masti na osnovi toga, što se masti mogu lužinama — kako nam je već otprije poznato — pretvoriti u sapune, a kolesterin ne. Kuhamo li dakle naš acetonski ekstrakt s lužinom, dobićemo sapune i kolesterin. Ovi se pak mogu međusobno odijeliti zato, jer se kolesterin topi u etru, a sapuni se već u etru ne tope. Tako bismo napokon odijelili i dobili posebno: 1. fosfatide, od kojih je najznatniji lecitin, 2. sapune, koji potječu od masti i ulja i 3. kolesterin kao najistaknutiji lipoid, koji nema u sebi ni fosfora ni dušika (kao fosfatidi!), nego samo ugljika, vodika i kisika, no ipak se razlikuje od masti i ulja. No taj je postupak samo približan i pokazuje još mnogo nedostataka i veliku nesigurnost. Uglavnom dolazimo ipak tim postupkom do najznatnijih lipoida, a to su kolesterin i lecitin.

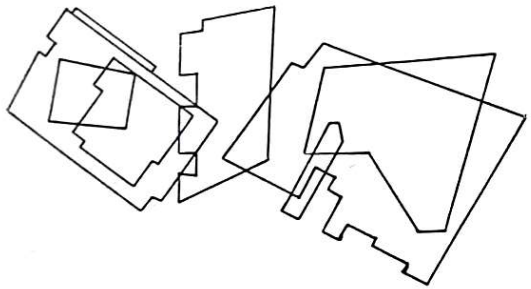
Sad ćemo pristupiti prikazivanju najistaknutijih lipoidnih tjelesa. U tu svrhu podijelićemo ih na s t e r i n e, zatim na f o s f a t i d e, i napokon na c e r e b r o z i d e.

2. STERINI, NAROČITO KOLESTERIN. Osim masti i ulja ima u živim bićima još i masnih kiselina s posebnim alkoholom — njega ima sama također u živim bićima — to je kolesterin (kole-stearin = žučna mast). Kolesterinski esteri, naročito s palmitinskom, stearinskom i oleinskom kiselinom, nađeni su u masti vune od ovaca, zatim u životinjskim noktima, kopitima i rogovima, ali također i u krvi. Premda su nalik na masti (lipoidi!) razlikuju se od pravih masti i u uvodu navedenih voštanih tvari u prvom redu time, što sadržavaju u sebi poseban alkohol c i k l i č n e s t r u k t u r e, a to je kolesterin.

K o l e s t e r i n pripada prema današnjim istraživanjima u skupinu sličnih spojeva, koje nazivaju zajedničkim imenom sterini. Takvih spojeva ima u bilju i u životinjama, pa zato govorimo o f i t o s t e r i n i m a i o z o o s t e r i n i m a. Među zoosterinima kolesterin je najznatniji predstavnik. Neke njegove modifikacije, koje nijesu s njime posve identične, označuju posebnim imenima. Tako je u fecesu otkriven poseban sterin k o p r o s t e r i n, u masti vune od ovaca (lanolinu) i z o k o l e s t e r i n, a u spužvama s p o n g o s t e r i n. Sam kolesterin otkriven je najprije u žučnim kamencima, gdje katkada do-

segne i do 99%. No kolesterin je i normalna sastojina našega organizma, pa ga relativno najviše ima u živčanom tkivu. U dijelu mozga, što se zove corpus callosum, doseže normalno kolesterin 15,2% suhe njegove tvari! U cijelom mozgu iznosi kolesterin 2,54%, a živčano tkivo uopće ima u sebi 1,1% kolesterina. Zatim, najviše kolesterina ima u našoj žuči, gdje iznosi, proračunano na suhu tvar, 3,9%. U ostalim organima i tkivima, kao i u tjelesnim tekućinama, ima ga manje. Tako na pr. u mišićima iznosi 0,23%, a u čovječjem mlijeku samo 0.052%. Kako iz tih podataka vidimo kolesterin je znatna sastojina čovječjega, a jednako tako i životinjskoga organizma.

Glavna su mu svojstva: u vodi se kao i masti ne topi, a lako se topi u bezvodnom vrućem alkoholu, u etru, kloroformu, nešto manje u acetonu, petrolnom etru, terpentinu i analognim organskim otapalima, za koje smo već istakli, da lako otapaju masti i ulja, ali i lipoide, među koje vrstamo i kolesterin. Iz etarske otopine kristalizuje u iglicama, a iz alkoholske otopine, u kojoj ima nešto vode, kristalizuje u rompskim pločicama karakterističnoga oblika s jednom molekulom vode. Te rompske pločice (vidi sliku!) razbiramo lako pod mikroskopom i zato nam služe za identifikovanje kolesterina u analitske svrhe. U svojim otopinama, na pr. u etarskoj otopini, kolesterin je optički aktivan, i to lijevo. Za razliku od masti može se kolesterin u vakuumu predestilovati i sublimuje u tankim listićima. Spram kiselina i lužina vrlo je rezistentan, ali ga lako mijenjaju oksidacijska sredstva, a što je osobito karakteristično, mijenja se i na svijetlu. Potonje svojstvo je od osobite vrijednosti zato, što je u najnovije vrijeme pošlo za rukom poznatom istraživaču kolesterina, Windausu, pretvoriti kolesterin ultravioletnim zrakama u posebnu modifikaciju, nazvanu ergosterin, koja se pokazala kao osobita



Slika 41. Karakteristični kristali kolesterina.

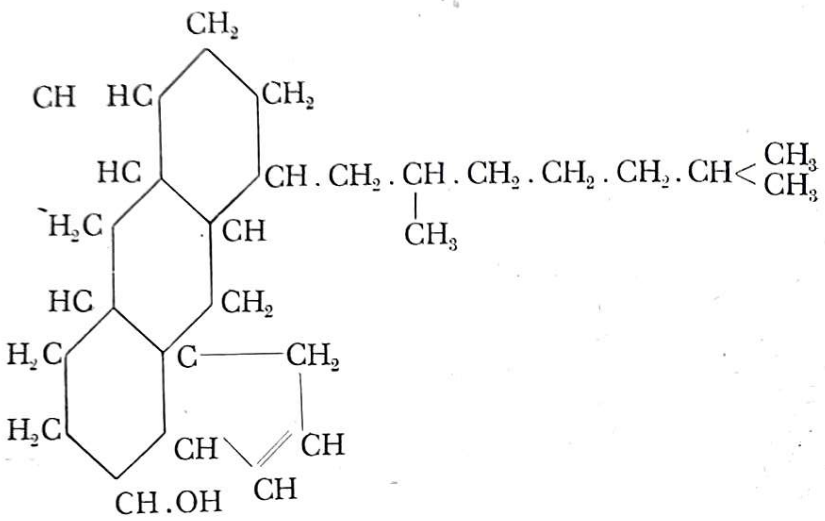
terapeutska supstanca, naročito kod liječenja dezorganizacije kostiju (»vigantol«, pripravak za liječenje rahitisa!).

Windaus ima ujedno naročitih zasluga za objašnjenje kemijskoga sastava kolesterina. On je također našao najzgodniju metodu za priredbu čistoga kolesterina kao i za njegovo odjeljenje od ostalih lipoida i kolesterinskih estera. Ta je metoda u tome, da se izmiješaju kod obične temperature 1% otopina digitonina u 90% alkoholu i etarsko alkoholska otopina lipoidne mješavine, u kojoj je nazočan i otopljen kolesterin. Za nekoliko sekundi iskristalizovaće spoj digitonina s kolesterinom, iz kojega se može relativno lako dobiti čist kolesterin.

Na kolesterin mogu se izvesti izvjesne reakcije, od kojih ćemo ovdje spomenuti samo dvije. Prva potječe od Salkowskoga i izvodimo je tako, da po stijenci epruvete, u kojoj se nalazi otopina kolesterina u kloroformu, dodajemo polako koncentrovanu sumpornu kiselinu tako, da nastanu dva sloja. Sloj kloroforma oboji se crveno, a sumporna kiselina fluoreskuje zeleno. Druga je Liebermannova reakcija. I nju izvodimo otopinom kolesterina u kloroformu ali tako, da joj dodajemo, kap po kap, anhidrid octene kiseline i koncentrovanu sumpornu kiselinu. Tekućina postane najprije ružičasta, onda violetna, zatim modra i napokon tamnozelena. Za obje te reakcije valja još spomenuti, da su one samo onda pozitivan dokaz za prisustvo kolesterina, ako smo izveli sve, što je potrebno za izolaciju čistoga kolesterina iz nekoga tkiva. Tu naime reakciju daju i drugi sterini, zatim smole i terpeni.

Elementarna analiza kolesterinskih kristala dovodi do formule $C_{27}H_{44}O$. No u podacima o količini vodika ima izvjesnih diferencija tako, da empirijska formula može biti i $C_{27}H_{46}O$. Da se dođe do strukturske formule, konstatovano je najprije, da je taj kisik u molekuli u obliku hidroksilne skupine, i to tako, što kolesterin s kiselinama stvara, poput svih alkohola, estere. Kolesterin je prema tome jednovaljan i to sekundaran alkohol. Zatim je konstatovano, da kolesterin ima cikličnu strukturu, a povrh toga jednu nezasićenu skupinu, kao preostatak etilena. Svestrana istraživanja s obzirom na struk-

turu nijesu još potpuno dovršena, no ipak zaslugom W i n d a u s a možemo taj istaknuti spoj uglavnom prikazivati ovakvom strukturskom formulom:



Kako iz te slike razbiramo, kolesterin ima zamršenu hidrocikličnu strukturu. Budući da je sekundaran alkohol, oksidacijom izgraduje tijelo ketonskoga karaktera, a redukcijom napokon ugljikovodik, nazvan k o l e s t a n ($C_{27}H_{48}$). Još ćemo spomenuti, da u crijevnom kanalu prelazi kolesterin redukcijom u k o p r o s t e r i n, koji nema dvostrukog veza, t. j. koji je zasićen spoj, ali nije posve identičan s običnim dihidrokolesterinom.

Nema sumnje, da je ta zamršena struktura kolesterina u vezi s istaknutom ulogom, što je taj spoj kao lipoidno tijelo jamačno vrši u kemijskom i fizičko kemijskom poslovanju stanica i tkiva u živim bićima. Treba samo još jednom istaći, da je kolesterin po svojoj masi jedna od glavnih sastojina izvjesnih dijelova čovječjega mozga!

Na ovo, što smo ukratko rekli o kolesterinskim esterima i naročito o samom kolesterinu, nadovezaćemo nekoliko riječi o fiziološki i patološki znatnim ž u č n i m k i s e l i n a m a. Dokazano je naime, da je glavna sastojina žučnih kiselina,

k o l a l n a k i s e l i n a, kemijski slično građena kao i kolesterin. Njezina je empirijska formula $C_{24}H_{40}O_5$. D v a od tih kisikovih atoma nalaze se u karboksilnoj skupini, a ostala t r i u obliku sekundarnih alkoholskih skupina, kakvu imamo samo jednu u kolesterinu.

Same strukturske formule kolalne kiseline nećemo ovdje prikazivati, nego ćemo istaći, da se u žuči nalazi kolalna kiselina združena naročito s glikokolom ($CH_2 . NH_2 . COOH$) i s taurinom ($CH_2 . SO_2 . OH . CH_2 . NH_2$). Zato se dvije glavne žučne kiseline nazivaju g l i k o k o l n a k i s e l i n a i t a u r o k o l n a k i s e l i n a. U njima je kolalna kiselina vezana tako, da ona daje svoju hidroksilnu skupinu iz karboksilne skupine, a glikokol, dotično taurin opet vodik iz svoje aminoskupine. Prema tome možemo glikokolnu kiselinu napisati ovako:

$$C_{20}H_{33}(CH . OH)_3 . CO . HN . CH_2 . COOH$$

a taurokolna kiselina imaće prema tome ovu formulu:

$$C_{20}H_{33}(CH . OH)_3 . CO . NH . CH_2 . CH_2 . SO_2 . OH$$

Obje te kiseline, što ih obično nazivaju z d r u ž e n i m (s p a r e n i m) ž u č n i m k i s e l i n a m a, jesu kruta tjelesa. Glikokolna kiselina kristalizuje u finim iglicama, teško se topi u vodi (1 : 300). Lakše se topi u lužinama i u alkoholu. Naprotiv se skoro i ne topi u etru. Taurokolna kiselina kristalizuje teže i u uzduhu se raspuzuje. Topi se u vodi i u alkoholu, a ne topi se u etru. Vodena je otopina, kao i od glikokolne kiseline, slatkogorka ukusa. Još ćemo spomenuti, da obje te kiseline stvaraju u organizmima još i svoje posebne estere.

3. FOSFATIDI. To su istaknutija skupina lipoida, a ime im potječe odatle, što imaju u sebi f o s f o r a, i to u obliku preostatka ortofosforne kiseline (H_3PO_4). Oni su rašireni u biljnim i životinjskim organizmima, i to naročito u živčanoj tvari, na pr. u čovječjem mozgu. Do danas ih je otkriven čitav niz, a mnoge je otkrio, t. j. izolovao naročito iz moždanske tvari, njemački liječnik T h u d i c h u m. On je živio i radio u Londonu, a savremena ga kemija nije priznavala. Tek poslije

pokazalo se, da su njegove metode istraživanja kemijskoga sastava moždanske tvari zaista dovele do otkrića pojedinih novih kemijskih individuuma ili barem skupina vrlo srodnih tjelesa.

Od masti i kolesterina razlikuju se fosfatidi nesamo po tome, što imaju u sebi fosfora, nego i po tome, što imaju u sebi dušika. Na osnovi elementarne analize možemo odrediti, koliko atoma dušika i fosfora ima u nekom izvjesnom fosfatidu. Na toj osnovi pokušao je Thudichum razvrstati fosfatide u pojedine skupine, prema odnosu atoma dušika i fosfora u njima; na pr. prva bi skupina imala 1 N : 1 P, druga 2 N : 1 P itd.

Kod potanjega proučavanja pojedinih fosfatida pokazalo se, da je u njima za fosfornu kiselinu vezan glicerin, u kojemu su još preostale dvije hidroksilne skupine zamijenjene masnim kiselinama. Osim toga, za fosfornu kiselinu vezani su još drugi preostaci, naročito neke posebne organske baze. Jednako onako, kao što ima u mastima zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, tako je to i u fosfatidima. Zato je drugi jedan istraživač fosfatida, bečki fiziološki kemičar Fränkel, nastojao provesti sistematiku fosfatida prema tome, da li imaju u sebi preostatke zasićenih ili nezasićenih masnih kiselina. Prema tome bi se i fosfatidi dijelili na nezasićene fosfatide i zasićene fosfatide. Prvi su obično napola tekuće, gnjecave tvari, koje ne kristaliziju, a zbog svoje nezasićenosti lako se oksiduju i raspadaju. Ujedno lako reaguju s drugim tjelesima, pa ih je prema svemu tome teško prirediti u potpuno čistu stanju. Zasićeni pak fosfatidi jesu čvrsta, voštana tjelesa, relativno dosta stabilna. Mnogi od njih mogu pače i kristalizovati. To je razlog, da se zasićeni fosfatidi mogu lakše prirediti od nezasićenih. No ipak su bolje proučeni i znatniji nezasićeni fosfatidi, među koje vrstamo već davno otkriveni lecitin i u novije vrijeme u mozgu otkriveni kefalin.

Lecitin ili bolje kazano lecitini — jamačno nijesu sve tvari, koje krstimo tim imenom posve identične — nađen je najprije i priređen od žumanca jaja (Gobley god. 1847.). Po žumancu dobio je i ime. Gobley je ujedno upoznao, da

se u lecitinu nalazi preostatak, što ga možemo nazvati glicerin-fosforna kiselina. Dalji istraživači postepeno su i polako upoznali pojedine ostale sastojine lecitina tako, da ga danas možemo definovati kao monoaminofosfatid, u kojemu na jedan atom fosfora pripada po jedan atom dušika. Sastoji se iz glicerin-fosforne kiseline, gdje je za fosfornu kiselinu vezana još jedna baza zvana kolin, a za glicerin preostaci dviju masnih kiselina. Od tih je jedna stearinska kiselina, a druga neka nezasićena kiselina, koja se mijenja. Potonje je razlog, da ne govorimo o jednom lecitinu, nego o lecitinima.

Danas priređuju lecitin ponajvećma od žumanca jaja, pa dolazi u trgovinu kao preparat pod imenom »agfa-lecitin«. Potpuno čist lecitin vrlo je teško prirediti. Glavno pomagalo za priredbu lecitina jeste u tome, što se on, za razliku od ostalih fosfatida, lako topi u hladnom alkoholu. Zbog toga treba to njegovo svojstvo osobito istaći!

Lecitin nije samo tvar, koja se nalazi u žumancu, već savremeni fiziolozi drže, da se on nalazi kao primarna sastojina u svakoj stanici. Naročito, osim u žumancu, nađen je u jetrima, u srčanom mišiću i u mišićima ekstremitetâ. Thudichum i mnogi drugi istraživači našli su ga i u mozgu.

Iz navedenih organa izvađeni lecitin jeste smolasta masa, bijela ili narančasta. Jako je higroskopna i u uzduhu postaje napola tekuća. U vodi nabubri, pa polazi za rukom da se priredi neprozirna vodena koloidska otopina. Lako se oksiduje, a oksidovan lecitin većma se u vodi topi. Budući da se vanredno lako topi u alkoholu, to ga možemo iz alkoholske otopine oboriti vodom kao želatinsku masu. Dalje topi se u etru, kloroformu, benzolu, petrolnom etru, octenom etru i u masnim uljima. U acetonu se kod obične temperature ne topi, ali se otapa u vrućem acetonu.

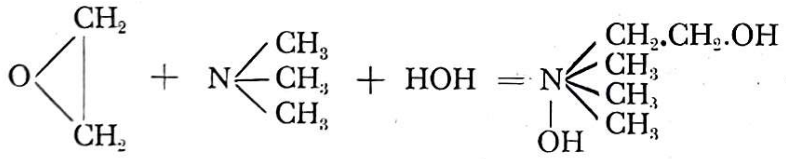
U kemijskom pogledu lecitin je vrlo nestalno tijelo. Već ga voda kod obične temperature polako rastvara. Utjecajem kiselina i lužina raspada se u svoje komponente. To raspadanje možemo nazvati saponifikacija. Probavni fermenti također ga lako rastvaraju.

Iz svega toga izlazi, da je vrlo teško prirediti potpuno čist lecitin i kod elementarne analize dobiti konstantne podatke. Poradi toga našli su pojedini istraživači različite količine ugljika, vodika, dušika i fosfora u istraživanim lecitinima. No ipak su te količine dosta blizu, kako pokazuje ova tabela:

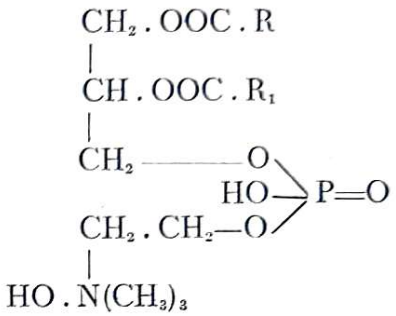
	Thudichum:	Erlandsen:	Thierfelder i Stern:	Baskov:	Koch:
C	66,75%	65,70%	64,63%	64,64%	64,03%
H	18,67%	10,21%	10,96%	10,71%	10,4 %
N	1,81%	1,79%	1,79%	1,95%	1,8 %
P	4,00%	3,95%	3,95%	4,00%	3,79%

K tim brojevima još nam je dodati, da je lecitin, što su ga analizovali Thudichum i Koch, potjecao iz mozga, Erlandsenov iz srčanih mišića, Thierfelderov iz žumanca, a Baskovljev iz jetara. Proračunamo li iz tih postotaka empirijsku formulu lecitina, to na pr. na osnovi Erlandsenove analize dobivamo ovakav empirijski sastav: $C_{43}H_{80}NPO_9$.

Što se tiče konstitucije lecitina, to nam u tu svrhu služe činjenice, da osapunjenjem lecitina dobivamo poznata tjelesa, a to su glicerin-fosforna kiselina, masne kiseline, naročito stearinska kiselina, zatim jedna nezasićena kiselina i organska baza kolin. Ta organska baza već je davno poznata, pa ju je još 1868. godine sintetizovao Wurtz, i to tako, da je na koncentrovanu vodenu otopinu etilenskoga oksida utjecao trimetilaminom. Kolin dakle nastaje ovako:



Na osnovi svega toga možemo model strukture lecitina napisati ovako:



Iz tog modela razbiramo, da je lecitin ester, kojemu se u centru nalazi fosforna kiselina. Za tu fosfornu kiselinu, dotično za jedan njen kiselinski vodik esterski je vezan glicerin, koji je na tome mjestu izgubio svoju hidroksilnu skupinu. Jednako je tako esterski vezan za fosfornu kiselinu, prema dolje, kolin, i to i opet tako, da je izgubio svoju primarnu alkoholsku skupinu. Napokon, namjesto preostalih dviju hidroksilnih skupina u glicerinu esterski su vezane dvije jednobazične masne kiseline, i to, jedna sa zasićenim radikalom (R), a druga s nezasićenim radikalom (R_1).

To je dakako samo model strukture lecitina, pa ćemo još spomenuti i to, da je Trier pokušao sintetski prirediti pojedine estere, kako su vezani u lecitinu, i da mu je ta sinteza uglavnom pošla za rukom, ali da se ipak ne može sintetizovati onakav lecitin, kakav vadimo iz organizma.

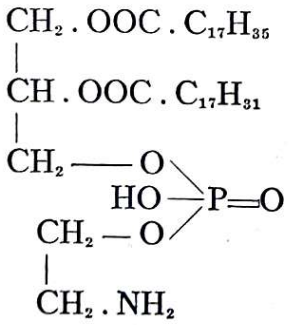
Pogledamo li još jedanput model strukture lecitina, to nam iz nje izlazi na vidjelo kemijska karakteristika toga fiziološki istaknutog spoja: njegova sposobnost, da se lako podaje najraznoličnijim kemijskim promjenama, jednako u sintetskom kao i u analitskom obziru. Lecitin spaja se i s kiselinama i s bazama. Njegova sposobnost stvaranja novih spojeva jeste na vrlo visoku stepenu. Ti spojevi mogu biti, bilo pravi kemijski spojevi, bilo adicioni produkti. Takve adicione produkte stvara lecitin na pr. sa solima teških kovina.

Od lecitinovih spojeva, koje općenito možemo nazvati lecitidima, potanje su istraživani lecitinovi spojevi s glukozidima. Zatim njegovi spojevi s alkaloidima, dalje s toksinima (kao na pr. s pčelinim i kobrinim otrovom), zatim

s kolesterinom, napokon s encimima, bojama, ugljikovim hidratima i proteinima. Mi se kod tih spojeva nećemo potanje zadržavati, samo smo ih istakli, da se vidi, koje mjesto zauzima lecitin u kemijskom zbivanju, koje se vrši u organizmima. Ujedno nam to pokazuje, da je bez sumnje lecitin jedan od najznatnijih fosfatida, pače i lipoida. Još ćemo spomenuti samo to, da lecitin može poradi nezasićene masne kiseline u svojoj strukturi vezati za sebe poput ulja izvjesnu količinu joda, pa da se takav preparat, pod imenom jodlecitin, upotrebljava u terapeutske svrhe.

Među nezasićene monoaminomonofosfatide (1 N : 1 P) pripada još naročito kefalin. To je fosfatid, što ga je Thudichum izvadio iz mozga, i za koji on tvrdi, da je glavni fosfatid u mozgu, i da je njegovo raširenje u organizmima analogno raširenju lecitina.

Kefalin razlikuje se od lecitina po tome, što se teško topi u hladnu alkoholu. Na osnovi toga izrađena je i metoda za odjeljivanje kefalina od lecitina. Kemijska analiza dovodi približno do empirijske formule $C_{42}H_{80}NPO_3$. Istraživanje unutrašnje strukture dovelo je do rezultata, da opstoji sličnost između kefalina i lecitina u tome, što je i kefalin glicerinski ester s fosfornom kiselinom, zatim s masnim kiselinama, i to sa zasićenom stearinskom kiselinom, a nezasićenom linolnom kiselinom. Kao organska baza, drže, da je u kefalinu, bilo isto tijelo, kao i u lecitinu, t. j. kolin, bilo jedna prostija baza, koja se zove kolamin, i nije ništa drugo, nego aminoetilni alkohol ($CH_2 . NH_2 . CH_2 . OH$). Prema svemu tome mogli bismo shemu strukturske formule kefalina napisati ovako:



Iz te strukture slijedi također, da je kefalin kemijski vrlo aktivno tijelo. U čistu stanju to je smolasta masa, koja se lako može strti u prah. Higroskopne je prirode i svijetle boje. Topi se u etru, kloroformu, benzolu, petrolnom etru i sumporougljiku. U acetonu i alkoholu ne topi se. Prema vodi vlada se analogno kao i lecitin. Lako se raspada i lako stvara najrazličitije spojeve. Od tih spojeva istaknućemo spoj s kadmijevim kloridom ($CdCl_2$), koji se, navodno, u etru topi, dok se takav spoj lecitina s kadmijevim kloridom u etru ne topi. To je razlog, da kadmijev klorid ima određenu ulogu kod odjeljivanja fosfatida. No ima istraživača, koji ističu, da su takvi zahvati sa solima teških kovina, s obzirom na kemizam fosfatida, prežestoki, pa poradi toga, da jamačno nastali spojevi nijesu spojevi prirodnoga lecitina i kefalina s navedenim solima, nego da se tu radi već o promijenjenim produktima.

Time smo ukratko istakli najznatnija svojstva najproučenijih nezasićenih fosfatida. Među nezasićene fosfatide vrstamo još čitav niz lipoidnih tjelesa, u kojima količina fosfora i dušika variva. Tako je na pr. kuorin monoaminodifosfatid (1 N : 2 P). Taj je fosfatid izvađen iz srčanog mišića, i zato mu je dano takvo ime. Difosfatidi izvađeni su navodno i iz žumanca jaja i iz jetara. Kod pojedinih nezasićenih fosfatida nećemo se zadržavati.

Zasićeni fosfatidi također su podijeljeni u skupine prema odnosu atoma dušika i fosfora u njima. Tako je na pr. diaminomonofosfatid (2 N : 1 P) jedan fosfatid, što ga zovu sfingomielin i što ga je Thudichum izolovao iz mozga. Njemu je bliz jedan diaminofosfatid, što ga je Erlandsen izolovao iz srčanog mišića. No kod njih, kao ni kod ostalih zasićenih fosfatida nećemo se potanje baviti, i to s razloga, što najvećim dijelom nije njihova kemijska individualnost potpuno uglavljena. To najbolje pokazuje pojava, da još danas nije pošlo za rukom, da se ustanovi kemijska priroda jednoga fosfatida, kojemu daju ime protagon i koji također vrstaju među zasićene fosfatide. Evo, kako stvar stoji s protagonom!

Davno se opazilo, da se iz suhe tvari mozga vrućim, ili još brže, kipućim alkoholom može esktrahovati sastojina, koja se iz hladnoga alkohola obara kao bijel, rahli prašak, mikro-

skopski malenih iglica, i to u relativno velikoj količini. Toj je sastojini dano ime protagon (Liebreich, Gamgee). Pitanje o kemijskoj individualnosti protagona dugo je i žestoko pertraktisano, pa ni danas još nije kraju privedeno. O njemu su danas ovakva mišljenja:

a) Protagon je zaista prosta tvar i ujedno najglavniji fosfatid mozga (Gamgee, Cramer). Njegov je kemijski sastav prema Crameru stalan, sa C = 66,53, H = 10,97, N = = 2,37, P = 0,95 i S = 0,73%.

b) Protagon je smjesa fosfatida (lecitina i kefalina) i cerebrozida (Thudichum, Gies, Pomer, Tebb itd.)

c) Protagon je spoj sfingomielina (jednoga od Thudichuma otkrivenog diaminomonofosfatida) i cerebrozida (A. I. Pearson).

d) Protagon ima više modifikacija, pa zato treba govoriti o protagonima (Kossel i Freytag).

Nećemo se upuštati u potanju diskusiju o tim različitim mišljenjima o protagonu. Reći ćemo samo s O. Hammarstenom: »Jasno je, da je od vrlo velikoga značenja daljno ispitivanje tih protivurječnih navoda.« Taj je pak interes zato velik, jer su količine protagona, osobito u bijeloj živčanoj tvari, relativno velike. Tako iznosi prema Nollu u bijeloj svježoj supstanci mozga protagon 6,19%, dok u sivoj iznosi samo 0,186%, što čini u suhoj bijeloj tvari 21,50%, a u sivoj 1,197%.

Pregledamo li naprijed navedene elemente, koji, navodno, izgrađuju glomazne molekule protagona, to nalazimo među njima uz fosfor i dušik još i sumpor. Prema tome ima u našem mozgu i izvjesna količina sumpora, i to jamačno u tri oblika: kao anorganski sulfatski sumpor, kao organski proteinski i napokon kao lipoidni sumpor.

4. CEREBROZIDI. Tu je skupinu lipoida uveo također u biokemiju Thudichum. Kasniji istraživači, tražeći podesna organska otapala, kojima bi se mogli, naročito iz suhe tvari mozga, izolovati neki organski spojevi, došli su i do upotrebe piridina za takve ekstrakcije. Piridinom je pošlo za rukom ekstrahovati iz mozga također mastima slične tvari, dakle lipo-

ide, koji su karakterizovani time, da nemaju u sebi fosfora, ali da je jedna njihova komponenta slador, i to galaktoza. Prema tome bi tu skupinu lipoida mogli smatrati za glukozide. Pored Thudichuma nastojali su i drugi istraživači, naročito Thierfelder, da potanje istraže i prouče tu zasebnu vrstu lipoida. Dali su im ime cerebrozidi.

Thudichum je nazvao svoj cerebrozid iz mozga frenozin. On mu je ustanovio empirijsku formulu: $C_{40}H_{80}NO_8$. Frenozin se ne topi u hladnu, ali se otapa u vrućemu alkoholu, i analogno protagonu, iz te otopine izlučuje se ohlađivanjem kao bijela kristalinska masa. U etru se i u vodi ne topi, pače u vodi niti ne nabubri. Razrijeđene kiseline hidrolizuju frenozin, a u hidrolizatu nađena je galaktoza, zatim jedna masna kiselina, izomerna sa stearinskom kiselinom, pa je zato nazvana neurostearinska kiselina ($C_{18}H_{36}O_2$), i još jedno tijelo, dosta velike molekule i bazičnoga karaktera.

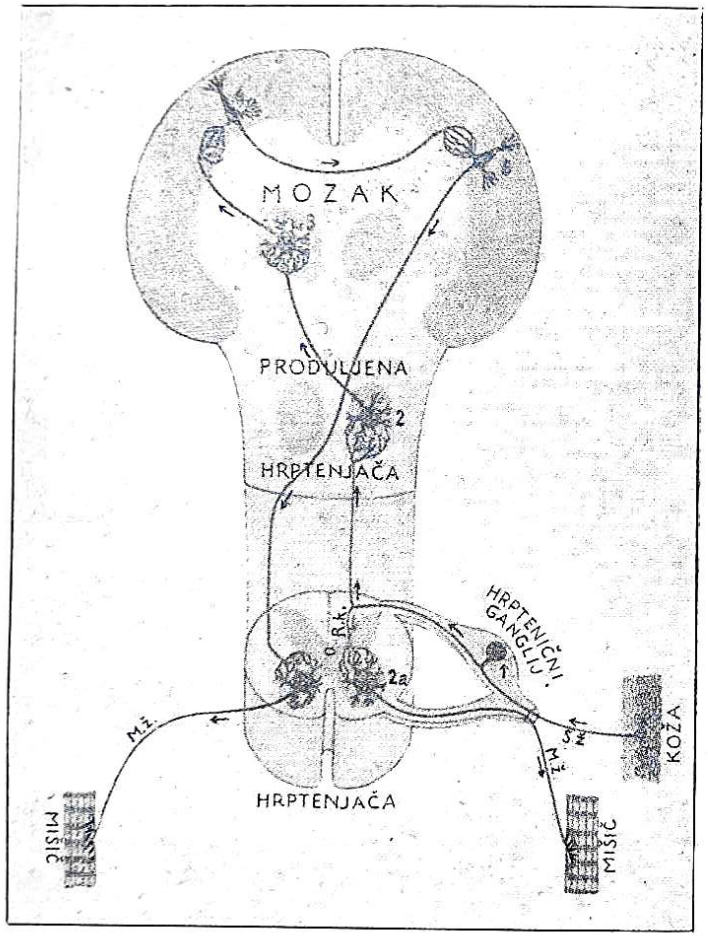
Thierfelder i njegovi saradnici izlučili su iz protagona jedan cerebrozid, koji pripada među najproučenije, i koji se zove cerebron. Njegova je empirijska formula: $C_{48}H_{93}NO_9$. Cerebron je bijela, u vodi netopljiva tvar. Ne topi se također niti u etru, a ni u hladnu alkoholu, ali se topi u kloroformu i naročito u piridinu. Kristalizuje lijepo iz acetona, u kojemu ima nešto kloroforma, ili iz mješavine kloroforma i metilnoga alkohola. 5% otopina u toj mješavini pokazuje desnu optičku aktivnost. Adira brom. Kod hidrolize cerebrona razrijeđenim kiselinama dobivena je također galaktoza, zatim ista ona baza, kao i kod hidrolize frenozina, koja se zove sfingozin ($C_{17}H_{35}NO_2$), i naročita masna kiselina, kojoj su dali ime cerebronska kiselina. Cerebronska se kiselina u etru i u vrućem alkoholu ne topi. Prema tome možemo hidrolizu cerebrona prikazati ovako:

$$\underset{\text{cerebron}}{C_{48}H_{93}NO_9} + 2H_2O = \underset{\text{cerebronska kis.}}{C_{25}H_{50}O_3} + \underset{\text{sfingozin}}{C_{17}H_{35}NO_2} + \underset{\text{galaktoza}}{C_6H_{12}O_6}$$
$$\text{cerebron} + \text{voda} = \text{cerebronska kis.} + \text{sfingozin} + \text{galaktoza}$$

Osim frenozina i cerebrona nađeni su poglavito u mozgu, ali i u drugim tkivima i stanicama, na pr. u krvnim tjelešcima,

spermatozoima itd. još i neki drugi lipoidi, koje možemo uvrstiti među cerebrozide zato, što hidrolizom izgraduju slador galaktozu. Tom smo skupinom završili prikazivanja najistaknutijih lipoida.

5. LIPOIDI KAO SASTOJINA ŽIVČANE TVARI. Pogledamo li našu shematsku sliku, koju je izradio Zarnik, a



Slika 42. Shematski prorez kroz mozak i leđnu moždinu po Zarniku.

prikazuje nam prorez kroz mozak i leđnu moždinu i ujedno vezu centralnoga nervnog sistema s osjetilima, to razbiramo, da u živčanoj materiji treba razlikovati bijelu i sivu supstancu. Razumije se, da biokemija nastoji saznati sastav

jedne i druge od tih dviju, jamačno najznatnijih i najsuptilnijih tvari u našem organizmu. Dosadašnji njeni rezultati u tom području relativno su vrlo mršavi. Tako na pr. s obzirom na kemijski sastav čovječjega mozga možemo osječno kazati, da u njemu ima okruglo 78% vode, 1% pepela i 21% organskih spojeva. Od tih organskih spojeva otpada osjekom na lipoide 14%, a na bjelančevine i sve ostale spojeve, kojih pored bjelančevina ima tek u minimalnim količinama, 7%. Iz tih podataka razbiramo svakako jedno, a to je, da je čovječji mozak, a tako i živčana tvar uopće, relativno vrlo bogat lipoidima. Poradi toga nema sumnje, da ti lipoidi vrše izvjestan zadatak u funkcijama tvari našega mozga.

Kako smo već u uvodu spomenuli, osnivač biokemije lipoida, Overton, postavio je tvrđenje, da je svaka stanica u životinjskom i biljnom organizmu omeđena fiziološkom lipoidnom membranom. To je i razlog, zašto fiziolozi nastoje izvjesne funkcije stanica dovesti u vezu s tom osnovnom Overtonovom spoznajom. Jasno je stoga, da je kemizam lipoida od naročita značenja za fiziologiju i patologiju. No iz našega prikazivanja toga kemizma razbiramo, da su lipoidi danas još relativno vrlo slabo proučeni organski spojevi!

Što se tiče njihove znatne količine u mozgu, interesantno je i to, da je Overton — a i neki drugi istraživači — nastojao dovesti s lipoidima u mozgu u vezu pojavu, što je nazivamo narkoza, t. j. privremeno umrtvljenje centralnoga živčanog sistema.

Lipoidi su u mozgu različito podijeljeni u bijeloj i u sivoj supstanci, koliko to iz dosadašnjih rezultata sigurno možemo znati. Tako na pr. prema Thudichumu ima u 100 g suhe tvari sive supstance mozga, lecitina i kefalina 10,58 g, a u jednakoj količini suhe tvari bijele moždanske supstance samo 2,42 g. Na kefalin otpada od toga, prema Thudichumu, u sivoj supstanci samo 2,17 g, a u bijeloj 0,30 g. Kako smo već rekli, prema Nollu ima u suhoj sivoj supstanci samo 1,97% protagona, a u suhoj bijeloj tvari trebala bi da iznosi njegova količina 21,50%. Za cerebrozide nađeno je, da čine okruglo 5% suhe bijele tvari, i neko 2% suhe sive tvari mozga. Napokon dolaze u obzir, kao lipoidi mozga i kolesterini. U 100

g suhe sive tvari računa se 13.04 g kolesterina, a u 100 g suhe bijele tvari mozga 10.86 g kolesterina. Budući da se pojava narkoze vrši u našem mozgu, to su jamačno lipoidi našega mozga u prvom redu kod nje angažovani. Meyer-Overtonova teorija narkoze — kako se općenito zove — nije upravo teorija o samoj narkozi, nego je to eksperimentima utvrđena spoznaja o tom, kako mogu prodrijeti narkotika u naše stanice, u prvom redu u naše ganglijske stanice, i to poradi lipoida u njima. Jakost nekoga narkotičnog sredstva ide prema tom shvaćanju paralelno s podjeljenjem toga sredstva, dotično s njegovim diobenim koeficijentom u dvofaznom sistemu: $\frac{\text{lipoid}}{\text{voda}}$; neko će sredstvo to lakše prodrijeti u stanicu, što se većma topi u lipoidima, a manje u vodi. Voda (krv, dotično limfa) donosi narkotično sredstvo do protoplazmatske granice stanica, koja se sastoji od lipoida u obliku posebne fiziološke membrane; ta membrana dopušta, dotično brani pristup tom sredstvu u stanicu. Tek nakon toga mijenja narkotično sredstvo unutrašnjost stanice, u koju je prodrlo tako, da nastupi narkoza. U čemu je ta promjena, treba da odgovori teorija same narkoze! Claude Bernard je iznio misao, koju je u novije vrijeme pokušao potkrijepiti osobito Höber rezultatima koloidske kemije, da narkotično sredstvo izaziva privremenu semikoagulaciju protoplazme, koja tako dugo traje, kao i narkotično stanje. Kod takve pak semikoagulacije ne učestvuju jedino lipoidi, nego i ostale komponente protoplazme, u prvom redu proteini.

Jedno još upada u oči kod promatranja narkoze u vezi s lipoidima mozga. Naime, da su lipoidi mnogo jače zastupani u bijeloj supstanci mozga, a narkoza se vrši u sivoj, u ganglijskim stanicama moždanske kore. To, dakako, ni najmanje ne smanjuje njihovo značenje za naprijed navedenu spoznaju javljanja narkoze. No to nam kazuje, da lipoidima pripadaju u našem mozgu još i drugi znatni zadaci u njegovu, nama eksperimentski tako slabo pristupnu poslovanju. Kako oni u tome učestvuju, da li većma prema svom kemijskom sastavu, ili prema svojoj koloidskoj prirodi — u toj su lecitini kao hidrofilski koloidi antagonisti kolesterinima kao suspenzijskim koloidima — ne znamo ništa sigurno. Ne znamo zato, jer je kemija lipoida tek na prvim stepenicama svoga razvitka!

PROTEINI ILI BJELANČEVINE.

1. UVOD. Kao što je nekad antički Protej mijenjao najrazličitije svoj lik, a ipak je uvijek ostao isto biće, tako se nalazi u organizmima jedna vrsta njihove kemijske građe, koja može zauzeti najrazličitije oblike, ali ipak ostaje uglavnom ista vrsta tvari. Zato su je i nazvali protein. No u tom je imenu sadržana i bitna oznaka te skupine kemijskoga materijala živih bića, a ta se sastoji u tom, da su tvari, nazvane proteini (grčki: protos = prvi), prve i najznatnije za život na našoj Zemlji. Nema naime živoga bića, počevši od jednostaničnoga organizma do čovjeka, koje bi moglo živjeti bez toga materijala; protoplazma biljne i životinjske stanice izgrađena je uglavnom od tvari, nazvane proteini.

Naš naziv bjelančevine nastaje prema bjelancu iz jajeta, jer je bjelance takav predstavnik proteinâ, s kojim se kemijska nauka u tim tjelesima ponajprije i ponajvećma bavila. No kako rekosmo, proteini se javljaju u najrazličitijim oblicima u svim živim bićima, kao otopljena, napola otopljena, a i kao kruta tjelesa. U životinjama i u čovjeku nadmašuju proteini sve ostale organske sastojine, t. j. masti, lipoide, ugljikove hidrate (ti opet prevlađuju u bilju!), kako se to razbira iz postotnoga sastava čovječjega tijela, kako ga je utvrdio još holandeski fiziolog Moleschott. U čovječjem tijelu ima naime:

Vode	67,6%
Soli	9,2%
Proteina	15,2%
Tvari, nastalih iz proteina	4,9%
Masti	2,5%
Tvari, koje se mogu ekstrahovati	0,6%
Ukupno	100,00

Proteini ne izgraduju samo protoplazmu stanica; njih ima i u tekućim i u krutim tkivima i staničnim produktima, tako na pr. u krvi, mlijeku, mesu, kosi, kostima, rogovima i u noktima. Svila, u koju se zapreda svilena buba, »morske vlasi« (Byssus), što ih vidimo na mnogim školjkama pripadaju među proteine jednako tako, kao i bjelance jajeta, ili bijela hranljiva tvar, što se kao sir izlučuje iz mlijeka.

Ako je tako, t. j. pripadaju li u tu skupinu kemijske građe organizama različne tvari, to je onda osobito znatno pitanje, s kojim nam se ponajprije zabaviti: Po čem se poznaju proteini, što ih karakterizuje spram ostale anorganske i organske kemijske građe živih bića?

Proteini se sastoje iz ovih elemenata: ugljika, vodika, dušika, kisika i sumpora. Osim tih elemenata nalaze se u nekima još fosfor i željezo: na pr. crvena boja naše krvi, za koju smo čuli da se zove hemoglobin, ima u sebi željeza. Količine spomenutih elemenata kreću se u najraznoličnijim proteinima u prilično stalnim granicama. Tako ima u proteinima obično:

50 do 55% ugljika (C)
6,5 do 7,5% vodika (H)
15 do 18% dušika (N)
19 do 24% kisika (O)
0,3 do 2,5% sumpora (S)
0,0 do 1,0% fosfora (P)
0,0 do 0,5% željeza (Fe)

Proteini se razlikuju od masti i ugljikovih hidrata ponajprije time, što imaju u sebi znatnu količinu d u š i k a. Dušik je uopće karakterističan elemenat za proteine. No ima dušika i u nekim lipoidima, dotično u fosfatidima, ali ih nema u svima. U njima nije dušik bitan i redovan sastavan dio kao u proteinima.

Spomenuti elementi združili su se u proteinima u vrlo velike molekule, tako velike i komplikovane, da ih još danas nije uspjelo umjetno načiniti onako, kako se mogu napraviti masti i prostiji ugljikovi hidrati (sladori). Po tom svojstvu nalikuju proteini polisaharidima, na pr. skrobu, glikogenu i

celulozi, jer ti se ugljikovi hidrati također odlikuju vrlo velikim molekulama, koje dodanas još nijesu umjetno načinjene. No proteini ih jamačno znatno nadvisuju veličinom svojih molekula. Njihova molekulska težina nije dakako određena i poznata, ali se iz količine sumpora i željeza može približno izračunati. Tako je na pr. molekulska težina onoga proteina, koji ima u sebi 1% sumpora, pa se drži, da se nalazi u molekuli samo jedan atom sumpora, izračunana najmanje na 3.200. No to je najmanja moguća molekula, a prava je molekulska težina jamačno umnožak toga broja. Jednako se tako iz količine željeza u hemoglobinu izračunalo, da bi u onom slučaju, kad se u molekuli hemoglobina nalazi samo jedan atom željeza (Fe), molekulska težina hemoglobina konjske krvi bila 16.699, a formulu bi mu trebalo napisati ovako:

$$C_{758}H_{1203}N_{195}O_{218}S_3Fe$$

Malo neobična formula, i po broju atoma ona je daleko od formule, a prema tome i od molekulske težine tjelesa, kakva su na pr. voda ($H_2O = 18$), kuhinjska sol ($NaCl = 58{,}5$), pa i slador (na pr. saharoza $= C_{12}H_{22}O_{11} = 342$) i mast (na pr. tristearin $= C_{57}H_{145}O_6 = 925$). No dakako, formulu i molekulsku težinu hemoglobina i ostalih proteina nagađamo samo, dok su formule i molekulske težine spomenutih spojeva tačno određene.

Iz toga, što su molekule proteinskih tjelesa vrlo velike, slijede i druga njihova svojstva. Rekli smo, da se u organizmima nalaze proteini u otopljenu i krutu stanju. No budući da su molekule proteina vrlo velike, to se i njihove otopine ne vladaju kao obične, prave ili molekulske otopine, nego kao tipske koloidske otopine. Zato se tekućine, u kojima ima proteina, tako lako zgrušaju i usire, bilo kad ih zagrijemo, bilo kad im dodamo otopine koje kiseline, soli ili alkohola.

U drugu ruku izlazi iz toga, što su molekule proteina vrlo velike, da se one mogu različnim agensima razgrađivati i drobiti u prostija tjelesa, u prostije organske spojeve, za koje se onda drži, da izgrađuju proteine. I zaista! Kao što je pošlo za rukom masti i ugljikove hidrate razdrobiti u prostije organske

spojeve, a to su glicerin, masne kiseline i onda kod ugljikovih hidrata ponajčešće glukoza, tako su kemičari i najraznoličnije proteine procesom hidrolize nastojali razgraditi u opeke, iz kojih su, da tako rečemo, sazidani proteini. No dok se rastvaranjem masti i ugljikovih hidrata dobiva samo malen broj (jedna ili dvije) različnih sastojina, koje svojom količinom odgovaraju tačno razdrobljenoj količini dotične masti ili ugljikova hidrata, to rastvaranje proteina dovodi najprije do čitavoga niza različnih organskih spojeva. Osim toga dodanas je u rijetkim slučajevima pošlo za rukom provesti hidrolizu proteina tako, da bi raspadajni produkti činili po svojoj količini cjelokupni kvantum dotičnoga proteina, koji je podvrgnut procesu hidrolize. Obično čine raspadajni produkti 50, najviše 75% prvotne količine proteina. To će reći, proces hidrolize ne dovodi nas još danas posve sigurno do spoznaje, od kakvih je sve opeka izgrađena molekula dotičnoga proteina, iako najodličniji istraživači u tom području misle, da su danas uglavnom izlučene iz proteina sve najznatnije sastojine.

Što su pak te sastojine, u koje se raspadaju najznatnija i najkomplikovanija organska kemijska tjelesa na našoj Zemlji? Sve se takve sastojine mogu svrstati u jednu skupinu organskih spojeva, što ih zovemo aminokiseline. Opravdano se zato drži, da su proteini, kakvi se javljaju prirodi, također izgrađeni iz velikoga broja najraznoličnijih aminokiselina. Drži se tako i zato, jer se prirodni proteini poznaju po izvjesnim reakcijama, na pr. po tom, da se različito oboje nekim kemikalijama, a te su reakcije karakteristične za neke aminokiseline i njihove komplekse, dobivene hidrolizom prirodnih proteina. Sigurno se te aminokiseline i njihovi kompleksi nalaze i u molekulama samih proteina i da su nosioci njihovih bitnih svojstava.

Iz svega ovoga, što smo dosad spomenuli o proteinima, možemo ovako definovati proteine kao zasebnu veliku i znatnu skupinu kemijskoga materijala živih bića: Proteini ili bjelančevine organski su spojevi dušika vrlo velikih molekula, koloidskih svojstava, a izgrađeni su poglavito od aminokiselina. Upravo te aminokiseline sadržavaju za proteine karakteristične elemente i skupine (E. Abderhalden).

Kako su pak svojstva pojedinih proteina i uloga njihova u živim bićima najrazličitija, jer se oni javljaju, sad kao građa protoplazme stanica, sad kao hrana, sad opet kao spoljašnja zaštita (dlake, rogovi itd.) živih bića, to spomenuta kemijska definicija ne obuhvata cjelokupnu njihovu proteinsku prirodu. No ona sadrži u sebi ono, po čemu se proteini prepoznaju od ostale kemijske građe živih bića, i po čemu ćemo poznati, da li je koja sastojina živih bića protein ili nije, bez obzira na njezin spoljašnji lik i ulogu u biljci ili u životinji.

2. HIDROLIZA PROTEINA. NAJZNATNIJE AMINOKISELINE NASTALE HIDROLIZOM. Dosada upoznate skupine organskoga materijala mogu se relativno lako hidrolizovati, t. j. rastaviti u svoje komponente. Skrob na pr., kao predstavnik ugljikovih hidrata relativno velikih molekula, možemo kuhanjem u vodi uz dodatak koje razrijeđene kiseline za nekoliko minuta hidrolizovati sve do glukoze. Kod celuloze taj je posao nešto teži i sporiji! Masti i lipoidi mogu se relativno lako osapuniti. Hidroliza materijala, što ga sada proučavamo, t. j. proteina, ne teče lako i brzo. Osim toga, dok je kod hidrolize ugljikovih hidrata — kako smo spomenuli — obično jedna završna komponenta u hidrolizatu, kod hidrolize masti i lipoida naći će se tek nekoliko njih, to je kod hidrolize proteinskoga materijala nađeno u hidrolizatu preko dvadesetak komponenata, organskih spojeva kateničnе, cikličnе i heterocikličnе strukture. No ti su spojevi ipak karakterizovani jednim zajedničkim znakom, a taj je u tome, da sve te spojeve možemo ubrojiti među aminokiseline.

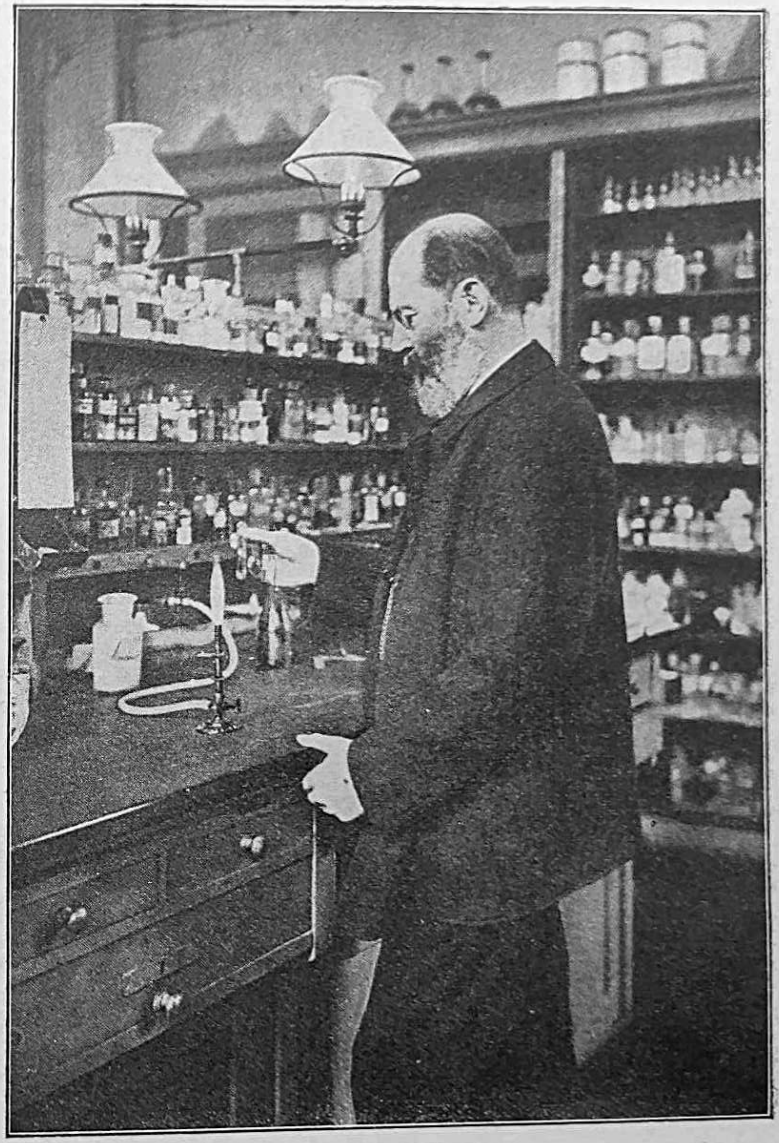
Već je Schützenberger 1870. god. sistematski provodio hidrolizu proteina utjecanjem jake lužine kod povišena tlaka (u autoklavu). Kod toga mu je polazilo za rukom izolovati izvjestan broj aminokiselina. Reakciju razaranja proteina možemo dakako provoditi i dalje, t. j. sve do anorganskih spojeva, a to su ugljični dvokis, voda, amonijak i sumporovodik.

Znatan i velik napredak u tom pravcu, t. j. kako da se što zgodnije provede hidroliza proteina i kako da se odijele pojedine hidrolizom nastale aminokiseline, izveo je poznati organski kemičar E. Fischer. Zato ćemo ukratko navesti, kako prema njegovoj uputi valja udesiti hidrolizu i kako se odjeljuju po njegovoj »ester-metodi« dobivene aminokiseline.

Za hidrolizu treba dakako uzeti što čistiji materijal. Poradi velike srodnosti pojedinih prirodnih proteina, i poradi toga, što se obične metode za čišćenje organskih spojeva ne mogu primijeniti na proteine, relativno je teško taj zahtjev zadovoljiti. Poradi toga treba računati s time, da izlazni materijal, nesamo nije jedan kemijski individuum, nego je to mješavina srodnih individuuma. Ta mješavina povrh toga sadržaje u sebi barem nešto neproteinskih primjesa. Relativno je čist proteinski materijal na pr. protein iz prirodne svile, što ga zovemo svilin fibroin.

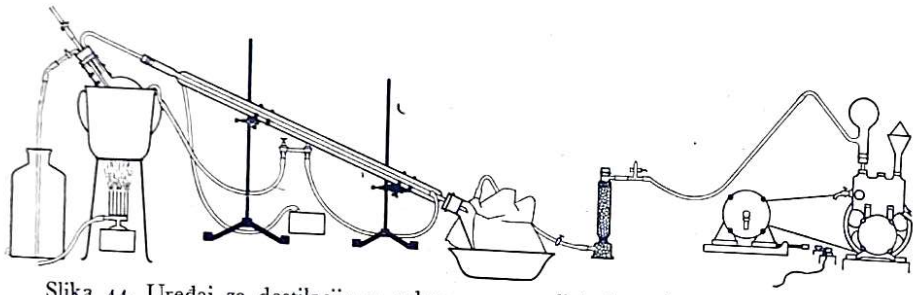
Odvagnutu količinu proteinskoga materijala treba u svrhu hidrolize pomiješati s određenom količinom, bilo dimljive solne kiseline spec. težine 1,19, bilo 25% sumporne kiseline. One vrše hidrolizu lakše, negoli lužine. Nakon toga treba proteinski materijal u kiselini kuhati neko 6—16 sati, pa će sav materijal, osim nešto pocrnjelih, neotopljenih huminskih tvari, prijeći u otopinu. Otopinu treba još filtrovanjem pročistiti, i sad se u njoj, kao u hidrolizatu, nalazi sve ono, što je hidrolizom proteina nastalo, t. j. mješavina najrazličnijih aminokiselina.

Te aminokiseline treba sada, što bolje možemo, odijeliti jednu od druge i svaku za sebe i kvantitativno i kvalitativno odrediti. To radimo po spomenutoj ester-metodi. Za to treba dobivenu otopinu ispariti u boci za destilaciju kod smanjena tlaka. Takvu bocu vidimo, kod našega uređaja za destilaciju u vakuumu (vidi sliku!). Destilujemo tako dugo, dok ne ostane u boci napola tekuća sirupasta masa. To su naše aminokiseline. Da ih mognemo odijeliti, dodamo sirupastoj masi apsolutna alkohola ($C_2H_5 . OH$) tri puta toliko kolika je njena težina, to dobro promiješamo, i u tu mješavinu uvodimo plinski klorovodik (HCl) tako dugo, dok se tekućina potpuno



Slika 43. Emil Fischer.

ne zasiti parama solne kiseline. Tim postupkom pretvorićemo svu sirupastu masu naših aminokiselina u tekućinu. No u toj tekućini ne nalaze se više aminokiseline kao takve, nego



Slika 44. Uređaj za destilaciju u vakuumu u medicinskom kemijskom institutu.

kao spojevi sa solnom kiselinom i alkoholom. Aminokiseline prešle su u estere, a ti su esteri povrh toga još združeni i sa solnom kiselinom. Uzmemo li kao primjer nama dobro poznatu aminokiselinu glikokol, to možemo kazati, da je on pokazao ovu reakciju:

$$NH_2 . CH_2 . COOH + C_2H_5OH + HCl = HOH + \\ + NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5 . HCl$$

To će reći, da se glikokol združio s etilnim alkoholom u etilni ester aminooctene kiseline, a kako taj ester ima u sebi aminoskupinu (NH_2), on ima bazičan karakter, pa se zato vezao za solnu kiselinu. Što je ovdje prikazano za najprostiju aminokiselinu, to vrijedi i za sve ostale, s kojima ćemo se naskoro upoznati i koje se javljaju u dobivenom proteinskom hidrolizatu.

Nastaje pitanje, kako ćemo sada iz tih estera dobiti same aminokiseline. U tu svrhu treba najprije esterima oduzeti za njih privezanu solnu kiselinu. To postizavamo natrijevom lužinom i kalijevim karbonatom. Njih treba stavljati na prokušani način u doticaj s našom tekućinom, gdje onda ostanu oslobođeni esteri aminokiselinâ, a solna se kiselina veže za navedene lužine.

Po jednom spoljašnjem svojstvu razlikuju se ti esteri među sobom. Svaki ima svoje posebno vrelište! Podvrgnemo

li dakle sada našu smjesu estera frakcionovanoj destilaciji, to će kod određene temperature predestilovati samo oni esteri, koji vriju kod te temperature. Tako na pr. hvatamo prvu frakciju kod 60°, drugu kod 100° i napokon treću kod 180°. U svakoj takvoj frakciji neće, dakako, biti sadržan samo jedan ester, no biće ih relativno manji broj tako, da je lakše odijeliti jednu aminokiselinu nekog estera od druge. Zbog takva odjeljivanja treba te estere saponifikovati, oslobođeni alkohol predestilovati, pa nam preostaje oslobođena aminokiselina dotično njena sol. Da je možemo kvalitativno i kvantitativno ustanoviti potrebno je, da su nam poznata karakteristična i naročito specifična svojstva pojedinih aminokiselina. Prije negoli ih prikažemo, još ćemo istaći, da smo ovdje samo u principu upoznali postupak hidrolize i odjeljivanja dobivenih aminokiselina po Fischerovoj ester-metodi, no da taj posao nije tako prost; zato ćemo naći u priručnim biokemijskim knjigama tačno opisano, kako su taj posao vršili prokušani istraživači u području kemije proteina.

Najznatnije aminokiseline dobivene iz proteinskog materijala jesu redom ove:

Glikokol. To je aminooctena kiselina, koju nazivamo još i glicin, zbog njena oslasna ukusa. Otkriven je još 1820. god. (Braconnot), i to u mesu i u želatini. Nama su svojstva glikokola poznata, pa ćemo još istaći, da su to bijeli monoklinski lečići, topljivi u vodi u omjeru 1 : 4. Dakle, da glikokol stvara s bakrom spoj modre boje:

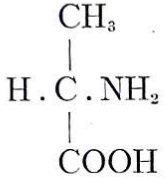
$$\left.\begin{matrix} NH_2 . CH_2 . COO \\ NH_2 . CH_2 . COO \end{matrix}\right\rangle Cu$$

Analogne spojeve s bakrom stvaraju i sve ostale aminokiseline, no te bakrene soli razlikuju se jedna od druge po topljivosti u vodi. Zato je i priredba takvih bakrenih soli jedno pomagalo za odjeljivanje aminokiselina.

Malo prije napisali smo, kako postaje etilni ester glikokola, vezan za solnu kiselinu. Sad ćemo navesti, da se taj ester-klorhidrat, za razliku od svih ostalih analognih spojeva aminokiselinâ, u vrućem alkoholu ne topi. Zato kod ester-metode

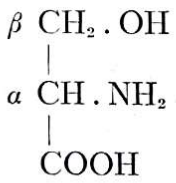
na osnovi toga svojstva odjeljujemo glikokolni ester od ostalih estera.

Alanin. To je α-aminopropionska kiselina. Otkrivena je 1875. god. kao sastojina svile (Schützenberger i Bourgeois). Po svojim općenitim svojstvima podudara se alanin uvelike s glikokolom. Napišemo li njegovu strukturnu formulu, to je ona ovakva:



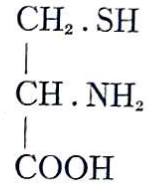
Iz te strukture razbiramo, da alanin ima u sebi jedan asimetrijski ugljikov atom i zato je, za razliku od glikokola, optički aktivan, i to, iz proteinâ dobiveni alanin je optički desni (d). Alanin je naročito znatna aminokiselina s razloga, što kao organski spoj s tri ugljikova atoma stoji blizu takvim organskim spojevima s tri ugljikova atoma (mliječna kiselina, pirogroždana kiselina, glicerin itd.), koji u mijeni i prijelazu organskog kemijskog materijala u živim bićima imaju osobitu ulogu. To ćemo vidjeti i kod sastava daljnih aminokiselina, u kojima nalazimo često puta alaninski preostatak kao njihovu komponentu.

Serin. To je aminokiselina koja je sasvim blizu alaninu i nije drugo, nego alanin, koji ima u β-položaju još hidroksilnu skupinu. Strukturska formula serina ovakva je:

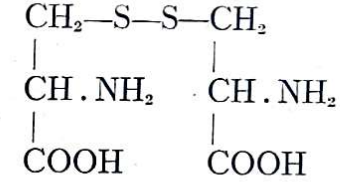


On je također optički aktivan, i to iz proteina optički lijevi (l). Otkriven je još 1865. god. u svili (Cramer), a poslije u znoju (Embden). Po svojim svojstvima nalik je uglavnom na alanin.

Cistein i cistin. Prva od tih aminokiselina nije drugo, nego tioserin, t. j. mjesto hidroksilne skupine u serinu nalazi se sulfhidratna skupina, kakvu poznamo iz merkaptana. Struktura joj je dakle ovakva:



Karakteristično je svojstvo cisteina, da se dvije njegove molekule lako združuju u jednu, pa tako nastane cistin ove strukture:

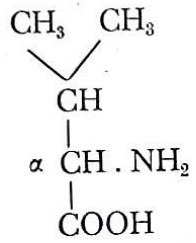


To je znatna aminokiselina zato, što držimo, da se sumpor u proteinima nalazi tako vezan kao cistinski preostatak. Cistin nalazimo u produktima hidrolize proteinâ. Otkrio ga je 1810. god. znameniti Wollaston kao sastojinu mokraćnoga kamenca, kod pojave, kad se cistin patološki javlja u mokraći, a ta se pojava zato zove cistinurija. Kristalizuje u karakterističnim heksagonskim pločicama. Teško se topi u vodi, pa je to razlog, da pravi mokraćne kamence. Kuhamo li ga s malo lužine i olovna acetata, to dobijemo taman talog olovnoga sulfida (PbS). Prema tome držimo, da od cistina potječe i poznata olovna reakcija na proteine, koju izvodimo i kod naših analitskih vježbi.

Sve dosada prikazane aminokiseline u neku su ruku derivati alanina, dotično propionske kiseline, koja ima u sebi 3 ugljikova atoma. Kako znamo, nakon propionske kiseline slijedi kiselina sa 4 ugljikova atoma, a to je maslačna kiselina. Nje ima kao normalne ili kao izomaslačne kiseline. Ni za

jednu, ni za drugu maslačnu kiselinu nije još sigurno, da li ima njihove aminokiseline u proteinskom hidrolizatu. Abderhalden tvrdi, da je izolovao iz bjelančevinskih tvari nekih sjemenaka aminokiselinu, koja bi bila normalna α-aminomaslačna kiselina.

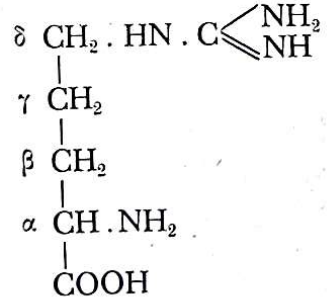
Valin. Kiselina s 5 ugljikovih atoma u molekuli jeste valerijanova kiselina. Od nje poznata je α-aminoizovalerijanova kiselina, a to je valin. Struktura mu je dakle ovakva:



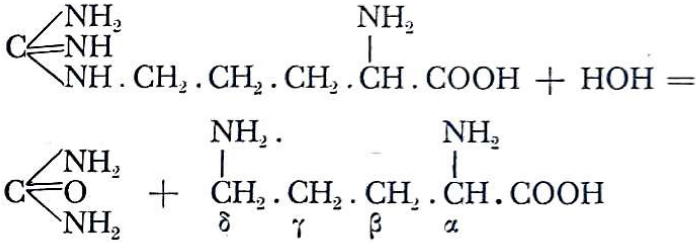
Valin je otkriven 1893. god. (E. Schulze), i to u biljnim klicama. Iz proteinâ dobiveni valin je optički desni (d). To su bijeli sjajni listići, oslasno nagorkoga ukusa.

Arginin. No i od normalne valerijanove kiseline odvodi se jedna aminokiselina, samo što je nešto komplikovanija. To je normalna α-amino-δ-guanidinovalerijanova kiselina ili arginin. Prema tome ima ta kiselina u sebi osim aminoskupine još i preostatak, nama poznatoga organskoga spoja, guanidina. Za nj znamo, da je u vezi s karbamidom, prema ovim strukturskim formulama:

Prema tome je strukturska formula arginina ovakva:



Arginin je vrlo znatna aminokiselina. Optički je desna (d). Otkrivena je 1886. god. (E. Schulze) u kotiledonima (supkama) djeteline u stadiju klijanja. Lako se u vodi topi. Vodena otopina reaguje određeno alkalijski i ukusa je nagorka. Tom kiselinom mnogo se bavio istraživač proteina Kossel. On je našao, da ima jedan fermenat, koji je nazvan arginaza, a utjecajem toga fermenta raspada se arginin jednako onako, kako se raspada i pod utjecajem barijeva hidroksida. Taj raspadaj možemo predočiti ovako:

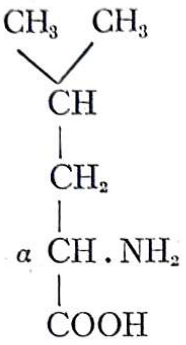


t. j. iz arginina u prisustvu vode pod utjecajem lužina ili fermenta arginaze nastaje karbamid i jedna prostija diaminokiselina, zvana ornitin. Ornitin je prema tome α-δ-diaminovalerijanova kiselina. Taj ornitin raspada se utjecajem bakterija u ugljični dioksid, koji izlazi iz karboksilne skupine i u, nama već poznati, tetrametilendiamin ili putrescin:

$$H_2N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$$

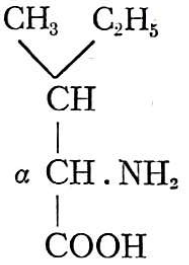
Iz svega ovoga razbiramo, da je arginin u vezi, u jednu ruku s produkcijom karbamida, a u drugu ruku s produkcijom diamina, štono nastaju kod raspadanja (gnjiljenja) proteina, i nazvani su ptomaini.

Leucini. Zasićena masna jednobazična kiselina sa 6 ugljikovih atoma jeste kapronska kiselina. Ona se javlja u 7 izomerija. Od nje se odvode vrlo istaknute aminokiseline, od kojih je jedna od najraširenijih uopće i po svojoj količini u hidrolizatu proteina najvećma zastupana, sam obični leucin. Leucin se odvodi od jedne izomerije kapronske kiseline i ima ovu strukturu:



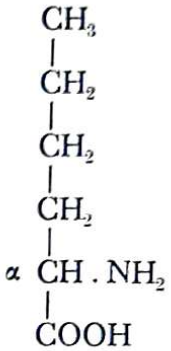
Otkriven je još 1819. god. (P r o u s t). Ledi se u bezbojnim listićima, teško se topi u vodi. Leucin, dobiven iz proteinâ, optički je lijevi (l). S bakrom daje karakterističnu blijedomodru sol.

Mnogo poslije, 1904. god., otkrivena je u melasi sladorne repe jedna aminokiselina izomerna s leucinom. Zato je nazvana i z o l e u c i n i pronalazač F. E h r l i c h odredio mu je ovakvu strukturnu formulu:



Prema tome je i izoleucin jedna α-aminoizokapronska kiselina. Optički je desno aktivan (d). U vodi se topi, a iz vodene otopine kristalizuje kao sjajni listići. Slaba je gorka ukusa.

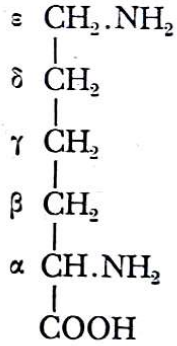
Naposljetku, u najnovije vrijeme 1912. god., otkrivena je i takva aminokiselina, koja se odvodi od normalne kapronske kiseline. Zato je nazvana n o r l e u c i n (A b d e r h a l d e n i W e i l). Prema tome je struktura norleucina ovakva:



Norleucin, dobiven iz proteinâ, optički je lijevi (l). U vodi se teže topi od ostalih leucina. Iz vodene otopine kristalizuje u grozdastim nakupinama listića. Ukusa je oslasna.

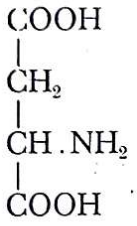
Iz svega ovoga razbiramo, da su leucini vrlo znatne aminokiseline, i to na prvome mjestu sam najprije otkriveni leucin.

L i z i n. Od normalne kapronske kiseline odvodi se još i jedna diaminokiselina, i to normalna α-ε-diaminokapronska kiselina. To je lizin, a struktura mu je ovakva:



Lizin je otkriven 1898. god. (E. S c h u l z e) u biljnim klicama. Poslije dokazao je K o s s e l, da se ta, a i druge diaminokiseline, nalaze u hidrolizatu malo ne sviju proteina. Za lizin je karakteristično, da ga bakterije pretvaraju, uz otpuštanje ugljičnoga dioksida, u pentametilendiamin ili kadaverin ($H_2N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$). U vodi se topi, a vodena otopina reaguje određeno alkalijski. Lizin nije još dobiven u uleđenu obliku, ali s pikrinskom kiselinom stvara lijepo uleđeni pikrat. Na osnovi toga odjeljujemo i čistimo tu aminokiselinu.

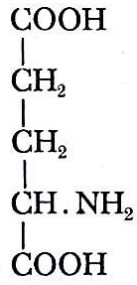
Asparaginska kiselina i asparagin. Oba ta spoja upoznali smo već u organskoj kemiji. Nama je poznato, da je asparaginska kiselina derivat dvobazične jantarne kiseline i nije drugo, nego aminojantarna kiselina ovoga sastava:



Asparaginska kiselina otkrivena je još 1827. god. (Plisson), a 1886. god. sintetski je priređena (Piutti). Našli su je također u hidrolizatu proteinâ i onda pokazuje lijevu optičku aktivnost (l). U vodi se topi, njezina otopina reaguje kiselo, a iz te otopine kristalizuje u lijepim rompskim kristalima.

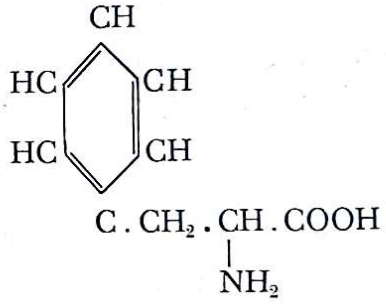
Još 1802. god. otkrio je Delaville u špargi spoj, koji je prema shvaćanju moderne organske kemije amid asparaginske kiseline. Zbog toga, što je otkriven u špargi nazvan je asparagin, a po njemu dobila je ime i njegova kiselina. Asparagin ne nalazi se u hidrolizatu proteina, nego je općenito raširen u bilju, i to naročito u pupovima i u klicama, koje se razvijaju u tami. Optički je desno aktivan (d) i kristalizuje u lijepim rompskim kristalima.

Glutaminska kiselina i glutamin. Odnos između tih tjelesa jednak je kao i odnos između asparaginske kiseline i asparagina. Samo što one imaju jednu CH_2-skupinu više. Prema tome je glutaminska kiselina aminoglutarna kiselina. Njezin je sastav ovaj:



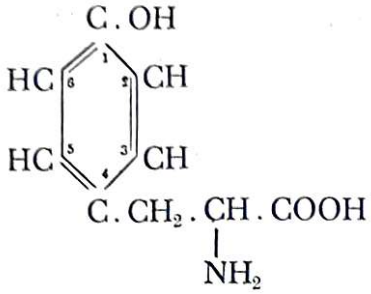
Glutaminska kiselina otkrivena je 1866. god. (Ritthausen). U vodi se topi, djeluje stezljivo na sluznicu, a iz vodene otopine ledi se kao i asparaginska kiselina u lijepim rompskim kristalima. Naročito valja istaći, da glutaminske kiseline ima vrlo mnogo u biljnim proteinima tako, da često puta čini jednu trećinu hidrolizata. Optički je desno aktivna (d). Njezin amid je glutamin. Otkrili su ga Schulze i Barbieri 1887. god. u klicama tikve. Uopće ima ga često u klicama, ledi se rompski, optički je desni i jednako kao i asparagin ne javlja se u proteinskom hidrolizatu, nego kao samostalna supstanca u dijelovima biljke.

Fenilalanin. Ta je aminokiselina derivat benzola, pa prema tome ima cikličnu strukturu. Struktura je ova:



Kako vidimo, preostatak alanina vezan je za benzolov prsten, i to tako, da je alaninova karboksilna skupina i aminoskupina ostala neoštećena. Fenilalanin također se javlja u biljnim proteinima, pa su ga otkrili Schulze i Barbieri 1889. god. u klicama, koje se razvijaju u tami. Kristalizuje u sjajnim listićima, a optički je lijevi (l).

Tirozin. I to je aminokiselina s aromatskom jezgrom. Možemo je smatrati hidroksilnim derivatom fenilalanina, gdje se u para-položaju nalazi hidroksilna skupina. Prema tome je strukturska formula tirozina ovakva:

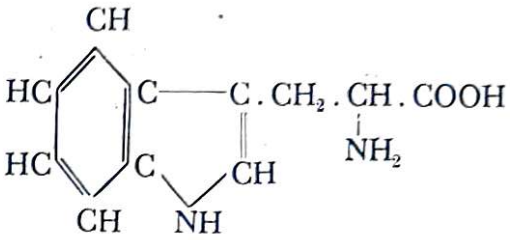


To je vrlo raširena i zbog toga znatna aminokiselina. Otkrivena je 1877. god. (G o r u p-B e s a n e z) u grahorici (Vicia sativa). U vodi se tirozin teško topi, pa ga zato možemo na osnovi toga iz vodene otopine izolovati od srodnih aminokiselina. Pokazuje vrlo lijepo poznate obojane proteinske reakcije, koje spominjemo u našim analitskim vježbama, i to ž u t u ksantoproteinsku reakciju i vanredno lijepu c r v e n u boju M i l l o n o v i m reagensom. Zato držimo, da je tirozin zastupan u svim onim proteinima, koji pokazuju takve općenite proteinske reakcije. Osim toga pokazuje i jednu biološku obojanu reakciju i to vodenom iscrpinom gljive Russula delica. Pomiješamo li vodenu otopinu tirozina s vodenim ekstraktom te gljive, to će nakon nekoga vremena smjesa dobiti lijepu c r v e n u boju.

Tirozin se ledi u iglicama, on je bez ukusa, a optički je lijevi (l).

J o d g o r g o n s k a k i s e l i n a. Nju spominjemo na ovome mjestu zato, što nije drugo nego 3-5-dijodtirozin. Karakteristično je, da je jod sastojina i jedne aminokiseline, i zato držimo, da ona nastaje u hidrolizatu proteinskoga materijala onih organizama i tkiva, u kojima ima organski vezana joda. Tako je i otkrivena 1896. god. (D r e c h s e l) u osnom skeletu koralja Gorgonia Cavolini, zatim u spužvama i antozoima.

T r i p t o f a n. To je također vrlo istaknuta aminokiselina. Ona pripada u red heterocikličnih spojeva. Ima u sebi indolovu jezgru, za koju je vezan preostatak alanina. Prema tome prikazuje se strukturska formula triptofana ovako:

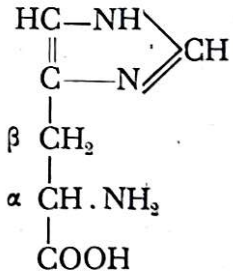


U čistu stanju priređen je triptofan najprije 1901. god. (H o p k i n s i C o l e). Teško se topi u vodi, kristalizuje u rompskim listićima, ukusa je slabo gorka, a optički je lijevi (l).

Kod proučavanja triptične probave proteinske hrane, nađeno je, da poznati fermenat t r i p s i n rastvara proteine tako, da rastvor pokazuje s bromnom vodom ružičastu do slabo ljubičastu boju. Ta reakcija pripisuje se triptofanu i prema njoj možemo pratiti tijek triptične probave u fiziološkim pokušajima.

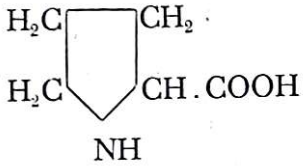
Pored triptofana, drže da ima i o k s i t r i p t o f a n, t. j. triptofan, koji ima povrh toga još negdje za indolov prsten privezanu hidroksilnu skupinu. Nije tačno ustanovljeno, na kojem se mjestu nalazi ta skupina. Oksitriptofan razlikuje se od triptofana još i time, što ne pokazuje navedene reakcije s bromnom vodom.

H i s t i d i n. To je također vrlo cijenjena aminokiselina. Nju možemo smatrati derivatom alanina, gdje je u β-položaju još pripojen preostatak jednoga heterocikličnoga spoja s 5 članova u prstenu, od kojih su 2 dušikovi atomi. Taj je heterocikličan spoj imidazol. Prema tome se prikazuje struktura histidina ovako:

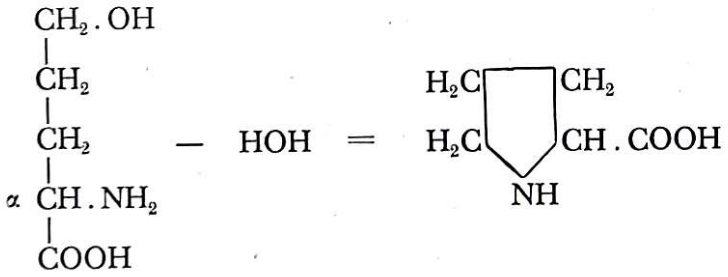


Histidin otkrio je K o s s e l 1896. god. kod hidrolize proteina iz riblje sperme. Naden je u hidrolizatu mnogih proteina, osobito onih, koji su većma bazične prirode. Lako se topi u vodi, a iz vodene otopine kristalizuje u dugim pločicama. Vodena je otopina alkalijska i oslasna ukusa. Optički je desni (d). Kod histidina razbiramo takoder na osnovi njegove strukture, da je u vezi s osnovnom aminokiselinom s tri ugljikova atoma u molekuli, a to je alanin.

P r o l i n i o k s i p r o l i n. Obje te kiseline imaju posebnu heterocikličnu strukturu i nemaju u sebi alaninova preostatka. Prolin je α-pirolidinkarbonska kiselina. Prema tome ima ovu strukturu:



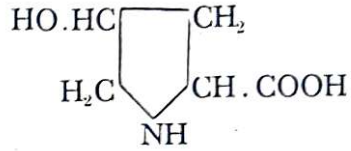
Kako vidimo, to je kiselina, koja nema u sebi, poput svih ostalih aminokiselina dobivenih iz proteina, cijelu aminoskupinu. Tu aminokiselinu otkrio je E. F i s c h e r 1901. god. u hidrolizatu kazeina. No taj je produkat hidrolize i općenito raširen u drugim proteinima. Za razliku od ostalih aminokiselina topljiv je, i on sam, i njegova bakrena sol, u apsolutnom alkoholu. Kristalizuje u iglicama, a ukusa je slatka. E. F i s c h e r pokazao je, da prolin može nastati iz α-amino-δ-oksivalerijanove kiseline, i to ovako:



Kako vidimo, izlučila se molekula vode i to tako, da je izašla napolje hidroksilna skupina i jedan vodik iz amino-

skupine. Upravo zato nema prolin u sebi cijele aminoskupine (NH_2), nego imidoskupinu (NH).

Hidroksilni derivat prolina takoder je naden u hidrolizatu proteina i nazvan o k s i p r o l i n (E. F i s c h e r 1902. god.). Njegova je struktura ovakva:



Oksiprolin otkriven je u hidrolizatu želatine.

Tako smo upoznali najistaknutije produkte kiselinskoga karaktera, što su naděni kod hidrolize proteina. Općenito možemo kazati, da su to sve aminokiseline. Pa i kraj različne strukture, po svojim fizičkim svojstvima, t. j. po svojoj topljivosti u vodi, optičkoj aktivnosti, kristalizaciji itd. dosta su srodne. One su srodne i po kemijskim svojstvima, i to s razloga, što su — kako vidimo — u većini njih nazočne dvije karakteristične skupine, a to je karboksilna skupina i aminoskupina. Poradi toga one aminokiseline, koje imaju u sebi samo jednu aminoskupinu i samo jednu karboksilnu skupinu, pokazuju u vodenoj otopini a m f o t e r n i i l i a m f o l i t s k i karakter. To će reći, one reaguju i slabo bazično i slabo kiselinski. U isto vrijeme odcjepljuju vodikove i hidroksilne ionte, a od aminokiseline ostaje preostatak, koji takoder ima dvostruku ulogu, pa ga zato zovu »dvospolni« ion. Taj ion izgleda ovako:

$$^{+}H_2N.CH.R.COO^{-}$$

Jasno je onda, da takav ion može praviti soli i s kiselinama i s bazama. Neke od takvih soli već smo spominjali kod pojedinih aminokiselina, a sad ćemo još dodati, da aminokiseline stvaraju uleđene soli s nekim organskim spojevima, kao na pr. s pikrolonskim kiselinama. Takove soli služe za čišćenje, odjeljivanje i raspoznavanje pojedinih aminokiselina.

Aminokiseline s više aminoskupina, dotično drugih dušikovih preostataka, već su bazična karaktera, a aminokiseline s više karboksilnih skupina jesu kiseloga karaktera.

Poradi prisustva karakteristične aminoskupine u aminokiselinama mogu se njima izvesti još i ove dvije karakteristične promjene. Prva je u tome, da aminokiseline reaguju s dušičnastom kiselinom (HNO_2) tako, da iz njih izlazi plinski elementaran dušik, na pr.

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HO.N=O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O + N_2$$

Ta je reakcija osnova za kvantitativno određenje dušika u aminokiselinama od van Slykea.

Druga je reakcija, što je pokazuju aminokiseline poradi svoje aminoskupine, koja se vlada poput amonijaka (NH_3), da adiraju aldehide i prelaze u produkte kisela karaktera, na pr.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O=C\begin{matrix}<^{H}_{H}\end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2.O=C\begin{matrix}<^{H}_{H}\end{matrix} \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Na toj se reakciji osniva formolna titracija aminokiselina od Sörensena, koju opisujemo i u našoj analizi mokraće.

Aminokiseline pokazuju povrh toga još i mnoge obojane reakcije, koje se javljaju i kod vodenih otopina proteina i koje su opisane u našoj analitskoj kemiji. No osobito valja istaći, da aminokiseline ne pokazuju biuretske reakcije. Time smo upoznali glavne aminokiseline i njihova svojstva!

U hidrolizatu proteinskoga materijala, i to naročito kod proteina posebne vrste, nađeni su još i glukozamin ($C_6H_{11}O_5.NH_2$) i amonijak (NH_3). Glukozamin otkrio je prvi put 1901. god. F. Müller u hidrolizatima proteina, što

ih zovemo mucini. Poslije otkriven je taj spoj i kod drugih proteinskih tjelesa, na pr. u bjelancu jajeta. Mi smo taj spoj prikazali kod ugljikovih hidrata, i to kod derivata glukoze. On nije ništa drugo, nego aminoderivat glukoze, gdje dolazi aminoskupina na mjesto jedne hidroksilne skupine na ugljikovu atomu odmah do aldehidske skupine. Njegovu smo strukturnu formulu ondje napisali. Ovdje ćemo samo još istaći, da glukozamin sa svojih 6 ugljikovih atoma u molekuli i sa svojom normalnom strukturom stoji blizu aminokiselinama s istim brojem ugljikovih atoma i s normalnom strukturom, a to su norleucin i lizin. Drukčije, glukozamin kristalizuje u tankim iglicama, lako se topi u vodi i optički je desni (d).

Amonijak (NH_3) nađen je u znatnijim količinama u hidrolizatu nekih biljnih proteina. Konstatovano je, da njegova količina ide paralelno s količinom glutaminske kiseline. Već smo istakli, da u proteinskom hidrolizatu nema asparagina i glutamina. Zato neki misle, da amonijak dolazi tako u hidrolizat, što asparagin i glutamin kod procesa hidrolize gube amonijak i prelaze u asparaginsku i glutaminsku kiselinu, koje se — kako znamo — obilno nalaze u hidrolizatu biljnih proteina.

Tako smo upoznali produkte dobivene hidrolizom proteina. Kako smo već spomenuli, količina dobivenih produkata ne doseže količinu izlaznoga materijala, pa poradi toga možemo lako zamisliti, da još nijesu upoznati svi produkti hidrolize proteina. Da je tome tako, potvrđuju nam novija istraživanja (E. Abderhalden), koja nagoviještaju otkriće daljnih produkata hidrolize proteina, naročito iz skupine heterocikličnih spojeva.

3. SVOJSTVA I RAZDIOBA PRIRODNIH PROTEINA. Već smo u uvodu iznijeli Abderhaldenovu definiciju proteina ili bjelančevina. Kada smo upoznali produkte hidrolize proteina i njihova glavna svojstva, biće nam ta definicija mnogo razumljivija. U toj definiciji istaknuto je kao zasebno svojstvo proteina njihov koloidski karakter. Zato ćemo i mi u posebnom poglavlju govoriti o proteinima kao koloidima, i u tom ćemo poglavlju prikazati niz karakterističnih pojava kod koloida, koje se očituju i u svojstvima proteina.

Na ovom mjestu istaknućemo, da su i sve reakcije, što ih u našoj analitskoj kemiji izvodimo na proteine, u vezi, u jednu ruku s aminokiselinama, koje izgraduju velike proteinske molekule, a u drugu ruku s koloidskim karakterom proteina. Mi tih reakcija nećemo ovdje ponavljati.

Istaknućemo, da su istraživači proteina uložili vrlo mnogo truda u to, kako bi mogli izolovati jedan protein kao samostalno jedinstveno tijelo. U tom nastojanju uspjelo im je pače prirediti izvjestan proteinski materijal u kristalnom obliku. Tako je na pr. poznati fiziološki kemičar Hofmeister prvi načinio proteinske kristale iz bjelanca jajeta amonijevim sulfatom. No odlični istraživači u području proteina, kao na pr. Abderhalden, tvrde, da to jamačno nijesu kristali jednoga kemijskog individuuma, nego izomorfna smjesa srodnih proteina, koja povrh toga sigurno još veže za sebe komponente amonijeva sulfata na pr. ionte sumporne kiseline; dakle su to kristali izomorfnih proteinskih sulfata. Osim toga nađeno je pače i u prirodi ledaca proteinske prirode, kao što su na pr. aleuronska zrnca u biljnim stanicama. No ipak tvrdi Abderhalden: »Ni za jedan protein nije tačno dokazano, da je on kemijski jedinstveno tijelo.«

Već smo spomenuli, da se obične metode za određenje molekulskih težina ne mogu primijeniti za određenje molekulske težine proteina. Tek u najnovije vrijeme — čini se — pošlo je za rukom naći neka organska otapala, u kojima se otapaju izvjesni biljni proteini. Za njih se onda može odrediti molekulska težina. O tom, kao i o radovima za upoznanje unutrašnje strukture velikih proteinskih molekula, biće govora poslije.

Sve to iznosimo zato, da prikažemo, kako se ne može provesti razdioba ili sistematika proteina onako, kako sistemizujemo organske spojeve. Proteini ili bjelančevine prema tome su većma biološki pojam, negoli tačno definovan kemijski pojam. Ipak možemo, na pr. prema Hammarstenu, razvrstati bjelančevine u nekoliko glavnih skupina i to najbolje najprije u dvije. Prva od tih skupina bili bi prosti proteini, a druga sastavljeni proteini, koje zato nazivaju proteidi. Proteidi su dakle vrlo

komplikovano građena tjelesa, u kojima je jedna komponenta proteinske prirode, a druga, dotično ostale jesu spojevi, koje ne možemo uvrstiti među proteine. Na proste proteine naslanjaju se u jednu ruku tjelesa vrlo bliza proteinima, koja nazivaju poradi toga albuminoidi, t. j. tjelesa nalik na proteine. A u drugu ruku, naslanjaju se na proteine i produkti, nastali izvjesnom promjenom proteina, na pr. utjecajem kiselina, lužina i fermenata; njih zovemo albuminati, albumoze, peptoni i napokon polipeptidi.

Kod te razdiobe još ćemo istaći to, da u navedenim skupinama proteinskih tjelesa proučavamo takav kemijski materijal, koji je — kako je to i drukčije u biokemiji — izvađen iz živoga organizma i nije više u onakvim prilikama, u kakvim je bio u živom organizmu. Zato je prije bio običaj govoriti o nativnim ili genuinim bjelančevinama i o denaturisanim proteinima. Izvadimo li naime proteinska tjelesa iz živog organizma, bilo kakvim kemijskim pomagalom, to ih jamačno ne možemo dovesti potpuno u isto stanje, kakvo je prema našem mišljenju imao dotični protein u živom organizmu. To akcentovanje razlike između jednih i drugih proteina danas se sve većma napušta, a sve se većma nastoji, da se pojedina proteinska tjelesa, što tačnije u fizičkom i kemijskom obziru zaokruže spram ostalih srodnih proteinskih tjelesa. Tako je na pr. pokušao Abderhalden već pred duže vremena provesti razdiobu proteina na osnovi toga, koliko izvjesni proteini sadržavaju u sebi — po količini — diaminokiselina. Ustanovio je ove četiri skupine bjelančevina:

1. Proteinoidi s manje od 10% diaminokiselina.
2. Proteini s 10—15% diaminokiselina.
3. Histoni s 20—30% diaminokiselina.
4. Protamini s 80 i više % diaminokiselina.

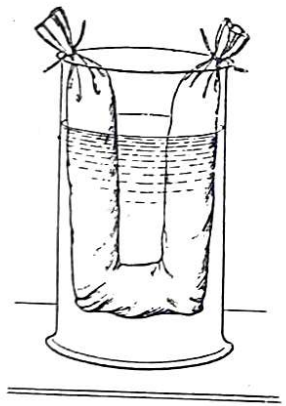
Mi ćemo se kod opisivanja proteina držati uglavnom Hammarstenove razdiobe i imati u vidu, da u svakom organizmu jamačno ima vrlo velik broj različnih proteinskih individuuma. To nam naročito dokazuju mnoge suptilne biološke reakcije, koje imaju u fiziologiji i patologiji vrlo znatan zadatak. Zato ćemo tek u najkraćim crtama prikazati bitne oznake pojedinih proteinskih skupina, što ih obično

nazivaju posebnim imenima. Najprije ćemo prikazati skupinu, što smo je označili:

A) PROSTI PROTEINI. Među nje pripadaju redom ovi proteini:

a) Albumini. Vrlo su rašireni u bilju i u životinjama. Odlikuju se time, što se tope u vodi i u razrijeđenim otopinama soli, kiselina i lužina. Njihove vodene otopine nijesu ni kiseline ni baze; to su dakle neutralni proteini. Hidrolizom stvaraju aminokiseline, kao i sva bjelančevinska tjelesa, ali je zanimljivo, da među tim aminokiselinama nema glikokola, što smo ga upoznali, kao aminooctenu i najprostiju aminokiselinu. Prema podrijetlu govorimo kod životinjskih albumina o krvnim albuminima, a to su plazmalbumin i serumski albumin, zatim o mliječnim albuminima, mišićnim albuminima, jajnim albuminima itd. U bilju opet znamo albumine ječma, pšenice (leukozin), ricinove sjemenke (ricin), graška, leće (legumelin) itd.

b) Globulini. To su obično pratioci albumina, pa se zato nalaze svagdje, gdje smo spomenuli da ima albumina. No u znatnijoj količini, i u više oblika, negoli albumini. Zato globulini pripadaju među najraširenije proteine uopće. Kako ćemo pak da ih raspoznamo i da ih odijelimo od albumina? Globulini se ne tope u vodi ni u razrijeđenim kiselinama. No oni se tope u razrijeđenim lužinama, a što je osobito zanimljivo, i u razrijeđenim otopinama neutralnih soli. Imajući to na umu mi ćemo naći način, kako bismo odijelili globuline i albumine. Na pr. krvni serum ima u sebi otopljene jedne i druge. Zbog toga, što se u serumu nalaze pored otopljenih proteina, još i otopljene neutralne soli, poglavito oko 0,9% kuhinjske soli, to te soli drže u otopini i globuline. Stavimo li zato u cijev od pergamenta ili kolodija krvni serum, pa cijev na oba kraja zavežemo i uronimo u čistu vodu, to će soli iz seruma otići kroz pore pergamenta dijalizom u vodu. Zbog toga će se globulini iz seruma u cijevi oboriti kao koloidska gel-modifikacija, pa ih možemo filtrovanjem odijeliti od još uvijek otopljenih albumina. Ima još i drugih sredstava, kojima se globulini mogu odijeliti iz smjese proteina. Te smjese ima u organima i tkivima biljnim i životinjskim u njihovu prirodnu stanju. Tako dobivamo globuline seruma, jaja, mlijeka itd. Neki od njih imaju i posebna imena, na pr. miozin i miogen zovu se globulini mišića, lentoglobulin globulin iz leće, tireoglobulin iz žlijezde štitnjače (Glandula thyreoidea), fibrinogen zove se onaj globulin, koji se nalazi u krvi i stvara, kad se krv zgruša, novu vrstu proteinsku, t. j. tijelo poznato pod imenom fibrin. Fibrin ne brojimo među globuline! U krvi su dakle, dok teče našim žilama, dva globulina: serumski globulin i fibrinogen. Još su globulini rašireni u biljnim sjemenkama i imaju različna imena, već prema tome iz koje biljke potječu, na pr. legumin (iz graška i nekih leguminoza), fazeolin (iz graha), korilin (iz lješnjaka) itd. Budući da su globulini najrašireniji proteini biljnoga i životinjskoga carstva, to od njih zavisi i hranljivost onih tvari, koje nam služe za hranu. O tom je mnogo govora u fiziologiji. Zasad treba s obzirom na kemijsku karakteristiku globulina spomenuti još samo to, da se oni po svojoj kemijskoj prirodi vladaju kao slabe kiseline. Serumski globulini nazivaju se još i para-globulini. Ima ih i u eritrocitima.



Slika 45. Cijev za dijalizu.

c) Prolamini. Tim je imenom nazvao Thomas B. Osborne proteine, koji se od svih ostalih razlikuju po tom. što se otapaju u alkoholu. Takvi su proteini nađeni dosad samo u bilju i to poglavito u plodovima žitarica, na pr. u pšenici, ječmu i u kukuruzu. Iz pšeničnoga brašna dobiveni prolamin zove se gliadin i otapa se u 60—80% spiritu. Prolamin iz kukuruznoga brašna zove se zein (kukuruz = Zea mais).

d) Mucini. Odlikuju se ponajprije tim. što se nalaze u prirodi, poglavito u različnim tjelesnim sokovima u napola tekućem stanju. Oni su razlog, da su ti sokovi sluzavi, da se otežu kao niti, a ne teku lako kao voda. Ima ih najrazličitijih vrsta, no vrlo ih je teško odjeljivati i čistiti. Zato ih

i karakterizuju i nazivaju po organu i tjelesnoj tekućini u kojoj se nalaze. Tako govorimo o mucinu sline, žuči, želučanoga soka itd. Mucini su osobito rašireni kod puževa. S obzirom na svoj kemijski sastav odlikuju se mucini time, što imaju u svojim molekulama pored ostalih proteinskih sastojina tijelo, nazvano glukozamin. Glukozamin je takva glukoza, u kojoj se nalazi još i aminoskupina (NH_2), i to na mjestu jedne hidroksilne skupine.

e) Mukoidi. Nalik su na mucine po tome, što i oni imaju u sebi glukozamina. Nalaze se ponajviše u drhtaličastim i hialinim, dakle više čvrstim, negoli tekućim sastojinama živih bića, na pr. u ptičjim jajima (ovomukoid), u t. zv. staklastom tijelu, što ispunja naše oko (hondromukoid) itd. Razlikuju se od mucina poglavito time, što ih kiseline ne obaraju.

f) Histoni i protamini. Istraživanjem tih proteina bavio se mnogo fiziološki kemičar A. Kossel, pa je za uspjehe u tom području dobio i Nobelovu nagradu. Po svojim svojstvima i po svom kemijskom sastavu zauzimaju histoni i protamini posebno mjesto među proteinima. Jedni se i drugi vladaju u kemijskom obziru kao baze. Dalje, obje te skupine proteina ne javljaju se u prirodi samostalno, nego spojene s drugim proteinima i organskim spojevima kiselinske prirode, na pr. s nukleinskom kiselinom. Zato bi ih upravo trebalo uvrstiti među proteide; ili opet među poliproteine, što bi prema prijedlogu E. Abderhaldena značilo, da su to spojevi od više različnih proteina.

Kossel i njegovi učenici izvadili su histone i protamine poglavito iz riblje sperme (sjemena mužjaka, mliječi), iz ribljih jajišta (ikre), pa se oni i nazivaju prema vrstama riba, od kojih su dobiveni. Tako se na pr. protamin lososa zove salmin, haringe klupein, šarana ciprin itd. Iz čovječje sperme (sjemena) dobiven je također protein protaminske prirode. U kemijskom obziru odlikuju se histoni i protamini još i time, što raspadanjem stvaraju većinom t. zv. diaminokiseline, to će reći, organske kiseline, koje imaju u svojim molekulama dvije aminoskupine.

g) Koagulisani proteini. Predstavnik je te skupine proteinskih produkata češće već spomenuti fibrin iz

krvi. Krv, koja se u uzduhu zgrušala, promijenila se s obzirom na svoje proteine toliko, što je jedan globulin i to fibrinogen, koji je prije bio u njoj kao tekućina, prešao u zgrušanu modifikaciju, u novo bjelančevinsko tijelo, fibrin. Taj je fibrin po tom nova proteinska modifikacija, jer se više ne vraća u protein, od kojega je postao. Zato su ga i uvrstili u posebnu skupinu produkata, koji nastaju iz proteina, ali su zadržali mnoga karakteristična proteinska svojstva. Amo pripadaju i svi drugi proteini, koji se iz svojih vodenih otopina obaraju zgrušavanjem, bilo utjecajem povišene temperature, bilo opet utjecajem fermenata. Kako smo već rekli, tako koagulisani protein ne vraća se više u svoje prvotno stanje!

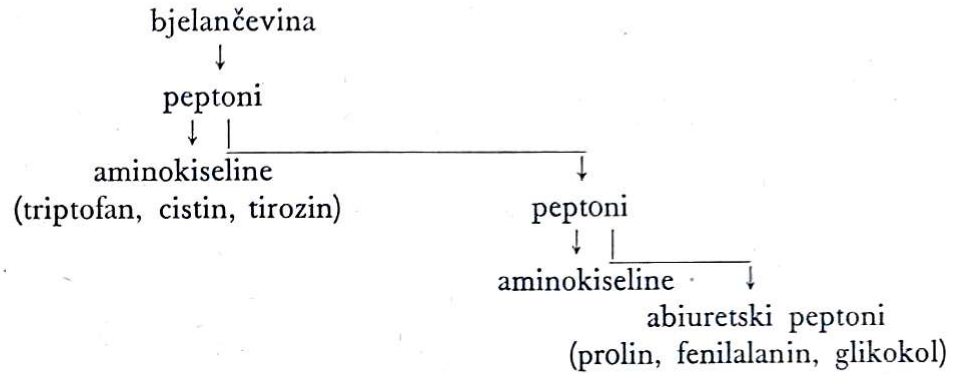
B) ALBUMINOIDI. Tim imenom označuju takav materijal u živim bićima, koji po svojoj kemijskoj prirodi ima proteinski karakter, dakle je sasvim nalik na dosada spomenute proteine, ali ima drukčiju ulogu u organizmima. To su proteini, koji vrše u životinjskom tijelu mehanički zadatak, t. j. služe kao mehanička građa i zaštita ostalih nježnijih organa i tkiva u organizmu. Zato su albuminoidi skoro uvijek u krutu stanju, a često su pomiješani s anorganskim materijalom, koji također služi u živim bićima za skelete, kućice, školjke i druge tvorevine, koje vrše u tijelu samo mehaničke funkcije. U kemijskom se pak obziru odlikuju albuminoidi naročito time, što raspadanjem stvaraju skoro samo monoaminokiseline, t. j. organske kiseline s jednom aminoskupinom, kakva je na pr. glikokol.

Od albuminoida spomenućemo najprije one, koji se nalaze kod beskičmenjaka (evertebrata). Amo pripadaju na pr. spongin, bjelančevinsko tijelo, od kojega spužve grade svoj skelet, gorgonin, od kojega se sastoji osni skelet koralja, konhiolin je osnovna organska tvar kućica školjki, svilin fibroin, u koji se zakukuljuju mnogi leptiri. Pače i paučina je bjelančevinska tvar, koju vrstaju među albuminoide. No i u tijelu kičmenjaka ima albuminoida. To su osobito različne vrste keratina, od kojih su izgrađeni gornji slojevi čovječje i životinjske kože i njihove tvorevine, kao što su na pr. kosa,

perje, nokti, kopita, rogovi, oklop kornjače, rog nosoroga itd. U lupinama jaja različnih kičmenjaka na pr. kornjače, ptica (ovokeratin), nalaze se albuminoidi, dotično keratini. Među albuminoide pripadaju i vrlo raširena bjelančevinska tjelesa, što se zovu naučnim imenima kolagen i glutin. Od kolagena je naime izgrađena glavna masa vezivnoga tkiva, a nalazi se i u tetivama, suhožilnicima, svežnjima (fascijama), hrskavici i u kostima, pa i u ribljim ljuskama. Kuhanjem u vodi otapa se kolagen i prelazi u glutin. To nije drugo nego ono, što se obično zove želatina (hladetina, drhtalica, lučenje), a dobiva se iskuhavanjem hrskavice, kože i kostiju. Glutin se stine kod niže temperature, ali već kod neko +30° prelazi u tekuće, dotično u napola tekuće stanje.

Iz svega navedenog razbiramo, da su u obliku albuminoida pohranjene u prirodi upravo silne količine proteina. Na žalost probavljivost i prema tome hranljiva vrijednost ovih proteina zaostaje zbog njihove netopljivosti i kemijske stalnosti za ostalima, već spomenutim, skupinama proteina!

C) PRODUKTI NASTALI IZ PROTEINA. a) Albumoze i peptoni. Umjerenim hidrolitskim raspadanjem, na pr. utjecajem probavnih sokova na nativne proteine nastaju iz njih kemijski spojevi, jamačno manjih molekula od proteina, a zovu ih albumoze i peptoni. Da su u njih manje molekule, nego u pravih proteina, zaključujemo odatle, što se kud i kamo lakše tope u vodi, negoli proteini, i što, za razliku od njih, mogu otopljeni u vodi donekle prodirati kroz uske pore, na pr. kroz životinjske membrane i kroz pergamentnu hartiju. Imamo li vodenu otopinu albumoza i peptona, to ćemo iz nje moći isoliti, t. j. oboriti kao talog, albumoze dodavanjem otopine amonijeva sulfata, ali peptoni će ostati i dalje u otopini. Prije se mislilo (Kühne), da albumoze, kao veći kompleksi, najprije nastaju razgradnjom proteina, a onda tek peptoni kao manji i zato topljiviji u vodi. E. Fischer je dokazao, da isoljivanje ne zavisi od molekulske veličine, nego od sadržaja tvari na tirozinu, cistinu i triptofanu. Zato mogu raspadajni produkti proteinâ i manjih molekula da budu lako isoljeni s $(NH_4)_2SO_4$, dok mnogo veći, bez tih aminokiselina u molekuli ne ispadaju. Zato Abderhalden tu hidrolizu prikazuje ovako:



Peptoni se obaraju galnom i fosfor-volframovom kiselinom. Biuretska reakcija peptona posve je čisto crvena, dok je — kako smo rekli — kod pravih proteina ljubičasta! Albumoze i peptoni obuhvataju vrlo različna kemijski srodna tjelesa, pa su još uvijek, kako veli E. Fischer, za kemičara samo zamršene smjese, u kojima je vrlo teško odijeliti pojedine skupine. Zato nećemo o tim njihovim skupinama potanje govoriti. Ulogu albumozâ i peptonâ kod probave i rezorpcije hrane svestrano proučava fiziologija.

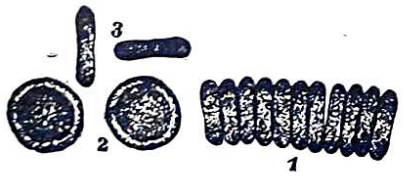
b) Polipeptidi. Tim imenom najprije su nazvali E. Fischer i E. Abderhalden jedan produkat, izolovan kod pankreatske probave proteina. Danas govorimo o prirodnim polipeptidima i o sintetskim, što ih je priredio E. Fischer. O potonjima biće napose govora. Što se tiče prirodnih polipeptida, to su oni mješavine, koje nastaju dubljim rastvaranjem proteinskih tjelesa kod probave. To se raspadanje može izvesti i van organizma razrijeđenom HCl, tripsinom i barijevim hidroksidom. Neki pokazuju biuretsku reakciju, a drugi ne. S pomoću koncentrovane HCl prelaze u aminokiseline.

c) Acidalbuminati i alkalijski albuminati. Zagrijavamo li nativne proteine s mnogo octene kiseline i s mnogo natrijeve ili kalijeve lužine, to će nastati, već pre-

ma tome, da li smo upotrebili kiselinu ili lužinu, acid- ili alkalijski albuminati, t. j. spojevi kiseline ili lužine s dotičnim proteinom. Ti se spojevi tope u vodi i ne obaraju se iz otopine zagrijavanjem. No ako otopini acidalbuminata dodamo lužinu ili obrnuto, ako otopini alkalijskog albuminata dodamo kiselinu, t. j. ako neutralizujemo njihove otopine, to će se oni iz otopine oboriti. Dakako da se daljnim utjecajem, koncentrovanih kiselina i koncentrovanih lužina kod povišene temperature raspadaju proteini, hidrolizuju se i prelaze u svoje komponente, što smo ih upoznali kao aminokiseline, proste organske spojeve, opeke, od kojih zamišljamo, da su proteini sagrađeni.

D) PROTEIDI ILI SASTAVLJENI PROTEINI. U organizmima ima kao osobito znatna sastojina i takva bjelančevinska tvar, koju možemo smatrati spojem proteina s drugim komponentama. Prema prirodi proteina, koji poput aminokiselina mogu imati također amfolitski ili amfoterni karakter, mogu ti spojevi biti prosti derivati proteina, njihove soli, nastale združivanjem s anorganskim spojevima. No na ovome mjestu mi ćemo ukratko upoznati takve proteide, koji se nalaze u organizmima kao naročito vrijedni biokemijski spojevi, kakav je na pr. hemoglobin. U tu svrhu podijelićemo proteide ovako:

a) Hromoproteidi. Najznatniji predstavnik te skupine proteida jeste već spomenuti hemoglobin i njegov derivat oksihemoglobin. Od njih potječe crvena boja krvi sisavaca. Hemoglobin i oksihemoglobin nalazi se u krvi samo u crvenim krvnim tjelešcima (eritrocitima), štono su kao posebne stanice, gvalice protoplazme, suspendovana u krvnoj tekućini i vidimo ih povećane na našoj slici. Hoćemo li iz krvne tekućine, na pr. iz govede krvi izolovati hemoglobin i oksihemoglobin, to ćemo postupati najbolje tako, da uhvatimo svježu govedu krv u staklenu posudu, koja se može dobro zatvoriti i u kojoj se nalaze zrnca ili komadići



Slika 46. Znatno povećani eritrociti iz čovječje krvi.

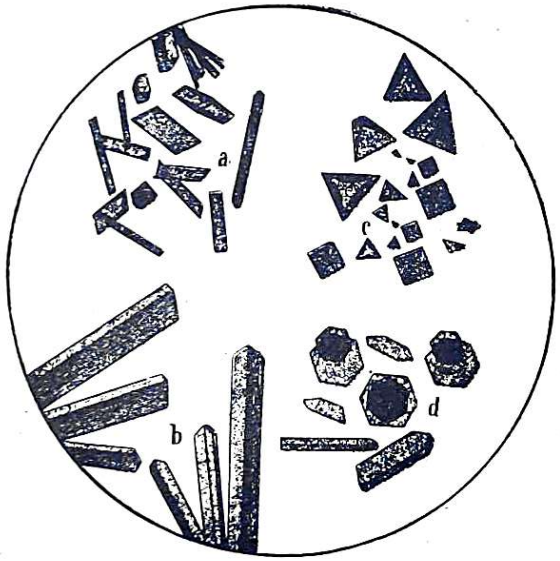
stakla. Protresujemo li u toj posudi uhvaćenu svježu krv, to će iz krvne tekućine koagulisati fibrinogen u obliku fibrina, kao koagulisani protein i uhvatiti se za staklene komadiće. Filtrovanjem možemo zato fibrin odijeliti. Dobijemo filtrat, koji nazivamo defibrinovana krv, i koji se sastoji uglavnom od tekućine, nazvane krvni serum i od suspendovanih krvnih tjelešaca u toj tekućini. Krvna tjelešca i serum odijelićemo najlakše tako, da defibrinovanu krv centrifugišemo u širokim staklenim epruvetama od debela stakla. Krvna tjelešca pašće na dno, a nad njima stajaće žućkasta tekućina, krvni serum. Tu tekućinu možemo zgodno otpipetovati, pa nam preostanu u epruveti gusto zbijena crvena krvna tjelešca.

U tim crvenim krvnim tjelešcima nalaze se hemoglobin i oksihemoglobin posebno vezani za njihovu protoplazmu, pa ih zato možemo najzgodnije prirediti iz ovako dobivenih crvenih krvnih tjelešaca. To polazi za rukom, pače i u kristalnom obliku. Tako na pr. po jednoj starijoj metodi (Hoppe-Seyler) naprosto tako, da tim krvnim tjelešcima dodamo nešto malo vode od 0° C. U čistoj vodi rasprsnu se crvena krvna tjelešca, a njihov hemoglobin i oksihemoglobin prijeđe u vodenu otopinu. Ovakvoj hladnoj i koncentrovanoj vodenoj otopini treba dodati hladnoga običnog alkohola (kod 0° C), pa će se početi izlučivati kristali oksihemoglobina. Hemoglobin, ili t. zv. redukovani oksihemoglobin, ne kristalizuje tako lako!

Sabrane kristale oksihemoglobina možemo podvrći kemijskom istraživanju, da odredimo njihov kemijski sastav. U tu svrhu sprovedene su elementarne analize tako dobivenih kristala iz krvi različitih životinja, pa je ustanovljeno, da se u hemoglobinu nalazi pored izvjesne količine ugljika, vodika, kisika i dušika još i željeza i sumpora. Tako na pr. ima u hemoglobinu goveđe krvi:

C	54,66%
H	7,25%
N	17,70%
S	0,447%
Fe	0,400%
O	19,543%

Kako smo već spominjali, iz ovakvih analitskih podataka pokušali su istraživači izračunati empirijsku formulu hemoglobina i molekulsku težinu dotičnoga hemoglobina. Tako je na pr. Hüfner izračunao iz naprijed navedenih podataka, da hemoglobin goveđe krvi ima molekulsku težinu 16.321. Pogledamo li ovakve račune za različite vrste hemoglobina, to izlazi na vidjelo, da dobivamo različne brojeve. Zato jamačno nijesu hemoglobini sviju životinja jednaki. To slijedi donekle i odatle, što ni kristali hemoglobina, dotično oksihemoglobina priređeni iz krvi različnih životinja nijesu identični, kako nam to pokazuje naša slika. No uglavnom



Slika 47. Kristali hemoglobina iz krvi različnih životinja: a) čovjek, b) mačka, c) zamorče, d) vjeverica.

krvni hemoglobin i oksihemoglobin u vodenoj otopini pokazuju kod različnih životinja jednaki apsorpcioni spektar, i to — kako smo kod otrovanja sa CO u anorganskoj kemiji prikazali — oksihemoglobin pokazuje dvije, a hemoglobin jednu tamnu vrvcu u spektarskom aparatu između Fraunhoferovih linija D i E. (Vidi tabelu na kraju treće knjige Kemije!)

S kemijskoga stajališta interesuje nas, kako su pobliže građene glomazne molekule hemoglobina. Kod tog istraživanja uspjelo je pokazati, da se u hemoglobinu i njegovim najbližim derivatima nalazi kao sastavan dio jedan protein posebne vrste, nazvan globin, te je uvršten u skupinu proteina, što je zovemo globulini. Karakterizovan je time, da ima u sebi mnogo histidina. Druga pak komponenta hemoglobina je poseban organski spoj, nazvan hemin, dotično hematin, koji je karakterizovan time, da se u njemu nalazi vezano za komplikovanu policikličnu jezgru trovaljano željezo (Fe).

Razumije se samo po sebi, da je organska kemija navratila naročitu pažnju potanjem proučavanju hemina i hematina. To proučavanje olakšano je naročito time, što se iz hemoglobina relativno lako dobije hemin u obliku kristala, koje nazivamo još i Teichmannovi kristali. Te kristale pri-

Slika 48. Teichmannovi kristali.

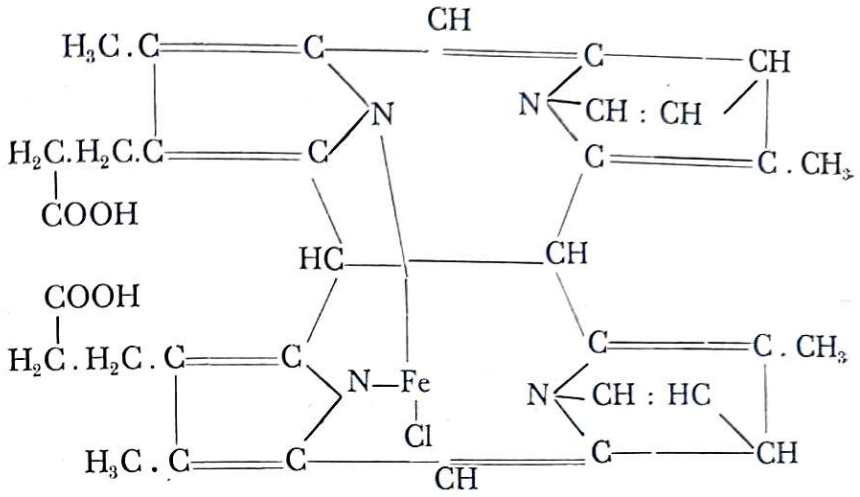
ređujemo i onda, kad treba dokazati, da li neka crvena mrlja potječe od krvi ili ne. Dakle, na pr. kod sudbenih kemijskih analiza. Priređujemo ih tako, da načinimo mikroskopski preparat na objektnom staklu, rastrvši suhu crvenu tvar s nešto

malo kuhinjske soli i ledenog octa. Pod mikroskopom razbiramo kristaliće, kako su prikazani na našoj slici, kad zaista istraživana crvena tvar potječe od krvi sisavaca.

Jednakom metodom možemo prirediti i veću količinu hemina, i to tako, da nalijevamo, kod temperature od 90—95°, u ledeni ocat, zasićen smrvljenim natrijevim kloridom, defibrinovanu krv. Kod ohladivanja oboriće se obilno sićušni kristalići hemina, pa ih možemo prekristalizacijom očistiti. Empirijska formula tako dobivenih kristala jeste: $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Potanja istraživanja pokazala su, da je taj klor vezan za trovaljano željezo. Svi hemini dakako nijesu potpuno jednaki. Pokazalo se još, da se taj klor u heminu može zamijeniti hidroksilnom skupinom, i da kod toga nastaje tijelo, koje po empirijskom sastavu odgovara drugom jednom raspadajnom produktu hemoglobina, a to je hematin. Hematin je amorfna tamnosmeđa masa, ne topi se u vodi niti u alkoholu. No u zakiseljenu alkoholu, ili u etru, otapa se.

Kod daljnoga rastvaranja hemoglobina, dotično hemina i hematina, pokazalo se, da odstranjenjem željeza i klora iz potonjih preostaju organski spojevi, a uspjelo je također te organske spojeve potanje i proučiti, pa i s obzirom na njihovu konstituciju. Ti spojevi nazvani su porfirini, a najznatniji su od njih hematoporfirin ($C_{34}H_{38}N_4O_6$) i etioporfirin ($C_{31}H_{36}N_4$). Naročito je potonji od vrlo velika značenja za biokemiju, jer je uspjelo dokazati, da on nije jedino sastavni dio hematina, nego da se on nalazi i u raspadajnim produktima zelene biljne boje klorofila, a jednako tako i u bojama žuči. Razumije se samo po sebi, da je time porastao interes za tu biokemijski znatnu komponentu.

Mi ćemo spomenuti, da je uspjelo konstatovati, da se u toj komponenti nalaze pirolovi prsteni. Na osnovi toga može se danas napisati približno, kako izgleda unutrašnja struktura hemina, dotično hematina, a takva se jezgra uglavnom nalazi sadržana i u klorofilnom zelenilu i u bojama žuči. Prema najnovijim istraživanjima H. Fischera, Willstättera i drugih bila bi struktura hemina ovakva:



Nalazi li se namjesto klora (Cl) hidroksilna skupina (OH), onda bi to bila hematinova struktura. Osobito pada u oči, da se prema tome u strukturi hemina i hematina nalaze heterociklični pirolovi prsteni, i to četiri na broju, pa smo već u organskoj kemiji kod pirola navratili pažnju na značenje njegove jezgre u konstituciji biokemijski naročito istaknutih spojeva.

Prema naprijed navedenom ima izvjesna strukturska veza između hematinske komponente hemoglobina i etioporfirinske komponente klorofila. Danas smo na osnovi istraživanja Willstättera prilično dobro upućeni u kemijski sastav klorofilnoga zelenila. Kako smo već više puta istakli, u klorofilnom zelenilu nema željeza, nego se u njemu nalazi fotokemijski aktivan kovinski elemenat magnezij. Magnezij nalazi se u kompleksnoj vezi s jednom trikarbonskom kiselinom, kojoj je ime klorofilin. Empirijska formula toga spoja jeste: $C_{34}H_{32}O_6N_4Mg$. Kako se u tom sklopu nalazi magnezij, prikazali smo već kad smo govorili o asimilaciji ugljičnoga dioksida i o ulozi klorofila kod nje. Sad ćemo istaći, da je prema tome klorofil ester spomenute kiseline s nezasićenim jednovaljanim alkoholom fitolom ($C_{20}H_{39}OH$). Utječemo li na klorofil lužinom, to će ona osapuniti taj ester i fitol će izaći iz molekule klorofila. Kiselina, nazvana klorofilin, ve-

zaće se za alkalijsku kovinu iz lužine. Iz toga produkta mogu se odijeliti karboksilne skupine, pa preostaje spoj, koji je nazvan etiofilin i koji još uvijek sadržaje u sebi magnezij ($C_{31}H_{34}N_4Mg$). Utjecajem kiselina na taj spoj može se zamijeniti magnezij s dva vodikova atoma i tako nastaje onaj znatni produkat, što je izolovan i iz hemoglobina, a ima ime etioporfirin ($C_{31}H_{36}N_4$). Daljnom redukcijom etioporfirina nastaje mješavina pirolovih homologa. Svakom dušikovu atomu u etioporfirinu odgovara jedna pirolova jezgra! Na osnovi svega toga došlo se do zaključka, da je onakav klorofil, kakav se nalazi u bilju svuda prilično identičan, i da je on upravo smjesa dvaju srodnih spojeva, od kojih jednomu daju formulu:

$$(MgN_4C_{32}H_{30}O)<\begin{matrix}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{matrix}$$

a drugomu ovu:

$$(MgN_4C_{32}H_{28}O_2)<\begin{matrix}COOCH_3\\COOC_{20}H_{39}\end{matrix}$$

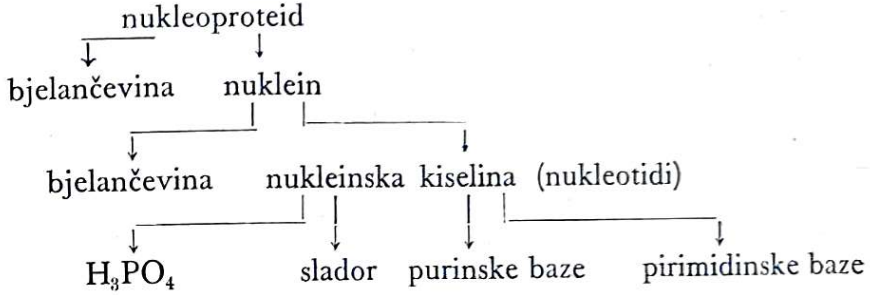
Tako smo upoznali najznatniji hromoproteid i njegove komponente.

b) Nukleoproteidi. Ime toj skupini potječe od stanične jezgre (nucleus). Kako je stanična jezgra osobito znatan sastavni dio stanice, a u njoj se nalaze nukleoproteidi, to je van svake sumnje, da nukleoproteidi zauzimaju u kemijskoj građi organizama zasebno mjesto.

Nukleoproteidi su takvi sastavljeni proteini, koji izgrađuju, kao prve produkte rastvaranja, jednu proteinsku komponentu i posebno organsko tijelo, zvano nukleinska kiselina. Proteinska komponenta obično je iz skupine histona ili protamina, o kojima je već bilo govora. To su proteini, koji se odlikuju određenim bazičnim karakterom, jer sadržavaju znatne količine diaminokiselina u svojim molekulama. Na ovome mjestu navratićemo naročito našu pažnju nukleinskoj kiselini.

Kuhamo li dulje vremena iz nukleoproteida oslobođenu nukleinsku kiselinu s 2—5% sumpornom kiselinom, to se ona

raspada u svoje komponente, a to su fosforna kiselina (H_3PO_4), slador, purinske i pirimidinske baze. Shemu ovoga raspadaja možemo, počevši od nukleoproteida, prikazati ovako:



Sve nukleinske kiseline nijesu jednake. Dijele ih u proste nukleinske kiseline i u prave nukleinske kiseline ili polinukleotide. U prostim nukleinskim kiselinama nalazi se u molekuli samo jedna purinska ili pirimidinska baza združena s jednom molekulom fosforne kiseline i s jednim ugljikovim hidratom. Prave nukleinske kiseline, t. j. one, koje su većma raširene u organizmima, ponajčešće su tetranukleotidi, t. j. molekule, koje sadržavaju preostatke od 4 molekule fosforne kiseline, a na svaki je preostatak vezana obično jedna pentoza i po jedna purinska ili pirimidinska baza.

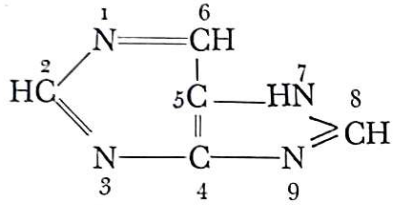
Jedna od najobičnijih prostih nukleinskih kiselina jeste inozinska kiselina. Nju je već Liebig izolovao iz mesa. Na osnovi novijih istraživanja nađeno je, da se u njoj nalazi među produktima hidrolize: jedna molekula fosforne kiseline, purinska baza hipoksantin i ugljikov hidrat pentoza i to desna riboza (d). Prema tome, hidrolizu te proste nukleinske kiseline možemo prikazati ovako:

$$C_{10}H_{13}N_4PO_8 + 2\ H_2O = H_3PO_4 + C_5H_4N_4O + C_5H_{10}O_5$$

Među takve proste nukleinske kiseline pripada i guanilna kiselina. Nju je izolovao Bang iz pankreasa. Od nje dobivamo kao raspadajne produkte: fosfornu kiselinu, purinsku bazu guanin i slador desnu ribozu (d).

Od purinskih baza u nukleinskim kiselinama naden je pored spomenutoga hipoksantina i guanina još i adenin, a od pirimidinskih baza nadene su u životinjskim nukleinskim kiselinama timin i citozin, u biljnim pak nukleinskim kiselinama uracil i citozin.

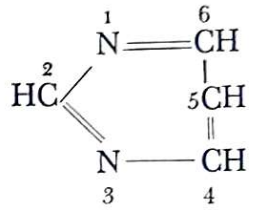
Kako nam je poznato, purinske baze imaju u svojoj strukturi, prema E. Fischeru, karakterističnu purinsku jezgru, koju prikazujemo ovako:



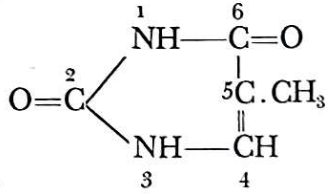
To je upravo samo osnovno, umjetno načinjeno tijelo purin. Prirodne su purinske baze derivati toga purina, i to malo prije navedene purinske baze, koje se nalaze u nukleinskim kiselinama; adenin i guanin jesu prosti aminoderivati purina. I to, guanin ima na mjestu 2 mjesto vodika aminoskupinu, a adenin na mjestu 6.

Od aminopurina postaju oksipurini, kao znatne purinske baze tako, da namjesto aminoskupine dođe dvostruko vezan kisik. Time se situacija poremećuje s obzirom na dvostruke veze u purinskom prstenu. Dođe li dvostruko vezan kisik na ono mjesto (a to je mjesto 6!), gdje je u adeninu aminoskupina, nastaje oksipurin. Njega ima također mnogo u nukleinskim kiselinama, a to je spomenuti hipoksantin. Hipoksantin je prema tome 6-monoksipurin. Dođe li pak dvostruko vezan kisik na mjesto 2 i na mjesto 6, to tako nastali 2-6-dioksipurin ima ime ksantin i također je zastupan u nukleinskim kiselinama. Ovdje ćemo još dodati — a o tom je bilo govora već u organskoj kemiji — da je napokon 2-6-8-trioksipurin, znatna purinska baza, poznata pod imenom mokraćna kiselina, koja se ne javlja direktno u sastavu nukleinskih kiselina, ali lako nastaje iz navedenih purinskih baza kod disimilacije i oksidacije nukleoproteida, dotično nukleinskih kiselina u organizmima.

Druga skupina bazičnih tjelesa u nukleinskim kiselinama jesu pirimidinske baze. Pirimidinske baze otkrio je Kossel. Na osnovi tačnih istraživanja pirimidinova je struktura ovakva:



Rekli smo, da se u nukleinskim kiselinama nalaze pirimidinske baze citozin, uracil i timin. Citozin ($C_4H_5N_3O$) je po svojoj strukturi 6-amino-2-oksipirimidin. Ta baza, izvađena iz nukleinskih kiselina, kristalizuje u sedefnim listićima, teško se topi u vodi i u alkoholu, a u etru se uopće ne topi. Uracil ($C_4H_4N_2O_2$) je po svojoj strukturi 2-6-dioksipirimidin. Njega je također otkrio Kossel, a sintetizovao E. Fischer. Uracil nema u sebi čitave aminoskupine. Mjesto nje nalazi se dvostruko vezan kisik. Zato je odnos uracila spram citozina uglavnom onakav, kakav je i odnos hipoksantina prema adeninu. Sam uracil kristalizuje u iglicama. Lako se topi u vrućoj vodi, ali se skoro nimalo ne topi u alkoholu ni u etru. Naposljetku timin ($C_5H_6N_2O_2$) je 5-metiluracil. Prema tome, on je derivat uracila. Možemo mu napisati strukturnu formulu ovako:



Ta pirimidinska baza također kristalizuje. U hladnoj vodi teško se topi, ali se zato topi u vrućoj vodi. Jednako se teško topi u alkoholu.

Tako smo upoznali glavne purinske i pirimidinske baze, koje se nalaze u nukleinskim kiselinama i prema tome imaju u strukturi žive materije vrlo istaknutu ulogu. Kako iz navedenoga vidimo, opstoje izmedu purinskih i pirimidinskih baza dosta tijesne kemijske veze, pa prema tome možemo lako zamisliti, da se i u organizmu mijenjaju jedne u druge. O tom vodi računa poglavlje fiziologije, koje zovu purinska mijena tvari u organizmima.

Kad smo tako upoznali komponente nukleinskih kiselina, to možemo napisati m o d e l jedne takve kiseline, gdje se u molekuli nalaze preostaci od 4 molekule fosforne kiseline, kako je to obično kod pravih nukleinskih kiselina. Taj se model prikazuje ovako:

$$O=P(OH)_2-O.C_5H_8O_3.C_5H_4N_5$$
$$O=P(=O)(OH)-O.C_5H_8O_3.C_5H_4N_5O$$
$$O=P(=O)(OH)-O.C_5H_8O_3.C_4H_4N_3O$$
$$O=P(=O)(OH)-O.C_5H_8O_3.C_4H_3N_2O_2$$

Prave nukleinske kiseline dijelimo obično u dvije skupine. Prva je skupina t i m o n u k l e i n s k i h k i s e l i n a. U njima se nalaze esterski vezane 4 molekule fosforne kiseline, svaka s jednim preostatkom neke još tačno neuglavljene h e k s o z e. Za svaki od tih preostataka drže se preostaci ovih četiriju baza: guanina, adenina, citozina i t i m i n a. Drugoj skupini biljnih nukleinskih kiselina glavni je predstavnik k v a š č e v a n u k l e i n s k a k i s e l i n a. To je ester od 4 molekule fosforne kiseline, ali ugljikov hidrat jeste u toj kiselini p e n t o z a. Za svaki preostatak pentoze vezani su preostaci purinskih i pirimidinskih baza, među kojima nema timina, ali se nalazi nama poznata pirimidinska baza u r a c i l. Prema tome bi naprijed napisani model donekle bio u saglasnosti s ovakvom kvaščevom nukleinskom kiselinom.

To je ukratko najznatnije o nukleinskim kiselinama, za koje smo istakli, da su komponenta nukleoproteida. Ta se komponenta, zbog svoga kiseloga karaktera, u nukleoproteidima nalazi vezana za bazične proteine, u prvom redu, za histone i protamine.

c) G l i k o p r o t e i d i. Mi smo već upoznali neke skupine proteina, a to su mucini i mukoidi, za koje je karakteristično, da kod hidrolize stvaraju g l u k o z a m i n, to jest aminoderivat ugljikova hidrata. Mucine i mukoide vrstaju prema tome s pravom među proste proteine. No ima takvih bjelančevinskih tvari, koje se mogu smatrati kao proteidi, t. j. sastavljene bjelančevine. U njima se nalazi proteinska komponenta vezana za komponentu ugljikova hidrata. Ta komponenta ugljikova hidrata obično nije sam glukozamin, nego, bilo glukozamin, bilo koji drugi aminoslador, katkad združen još i sa sumpornom kiselinom. Predstavnik ovakvih glikoproteida jeste na pr. h o n d r o m u k o i d. On je proteid, koji se nalazi u hrskavici, a jednako tako i jedan proteid, koji se javlja u patološkim prilikama. Njemu je još V i r c h o w dao ime a m i l o i d. U hondromukoidu nalazi se kao komponenta ugljikova hidrata hondroitin-sumporna kiselina, što će reći sumporna kiselina združena s ugljikovim hidratom. Hondroitin-sumporna kiselina ima prema M ö r n e r u formulu: $C_{15}H_{24}NSO_{16}$. Daljnim proučavanjem toga spoja rastavljen je on u sumpornu kiselinu i tijelo, u kojem ima dušika, nazvano h o n d r o i t i n. Istražujući, što je taj hondroitin, uspjelo je iz njega izlučiti kao komponentu o c t e n u k i s e l i n u i h o n d r o z i n ($C_{12}H_{21}O_{11}N$). Napokon za hondrozin izlazi na osnovi tačnih istraživanja, da se vlada kao bioza ili disaharid, koja je izgrađena od glukuronske kiseline i jednog aminoderivata neke heksoze, koji nije glukozamin, nego je samo s njim izomeran.

Skupina glikoproteida pokazuje nam prema tome, da u organizmima normalno i patološki ima kombinacija takvoga materijala, u kojima su kombinacijama kao sastavne komponente zastupani predstavnici i proteinskih tjelesa i ugljikovih hidrata.

d) Kazein. Naposljetku medu proteide valja ubrojiti i znatnu proteinsku tvar, koja je dosad za sigurno nadena jedino u mlijeku, pa je i njegova glavna proteinska sastojina. To je kazein. Poput nukleoproteida ima i u kazeinu fosfora. Elementarna analiza kazeina iz kravljega mlijeka pokazuje otprilike ovaj postotni sastav: ugljika (C) 53%, vodika (H) 7%, dušika (N) 15,7%, sumpora (S) 0,8%, fosfora (P) 0,7% i napokon kisika (O) 22,8%. Kazein u suhu stanju jeste fin bijeli prašak, koji se u potpuno čistoj vodi skoro i ne topi, ali se lako otapa u 1% otopini natrijeva fluorida i kalijeva oksalata. Prema istraživanju van Slykea kazein je osmorobazična kiselina s molekulskom težinom okruglo 8.888. Isti istraživač priredio je soli kazeinate alkalijskih kovina, kalcija i magnezija. Kazeinati se donekle u vodi tope uz posebne uvjete. Iz takvih vodenih otopina, koje su koloidske prirode, talože se kazeinati dodatkom kiselina.

Jedno je od najkarakterističnijih svojstava kazeina, da se zgruša u prisustvu kalcijevih soli, utjecajem posebnoga fermenta. Ime mu je labfermenat.

Kazein je onaj protein, koji se izlučuje iz mlijeka, kad se ono usiri. Sam sir nije čist kazein, nego ima u sebi zamjetljivu količinu kalcijeva fosfata. Iz toga izlazi, da kod postanja sira iz mlijeka utječu pored fermenata još i kalcijeve soli. Kod toga se izvjesna količina kalcija veže za taj proteid i pretvara ga u zgrušani u vodi netopljiv oblik (sir). Prema tome grušanje krvi i grušanje mlijeka nijesu jednaki procesi. U krvi nalazi se globulin fibrinogen, koji kod grušanja prelazi u koagulisani protein, nazvan fibrin. Kod grušanja mlijeka prelazi komplikovano građeni proteid, koji ima u sebi fosforne kiseline, u kalcijevu, u vodi netopljivu sol.

Time smo završili kratak prikaz razdiobe prirodnih bjelančevina i njihovih glavnih svojstava. Rezimišemo li taj prikaz, to ćemo dobiti ovaj pregled sistematike bjelančevina:

A. Prosti proteini.

a) Albumini.
b) Globulini.

c) Prolamini.
d) Mucini.
e) Mukoidi.
f) Histoni i protamini.
g) Koagulisani proteini.

B. Albuminoidi.

C. Produkti nastali iz proteina.

a) Albumoze i peptoni.
b) Polipeptidi.
c) Acidalbuminati i alkalijski albuminati.

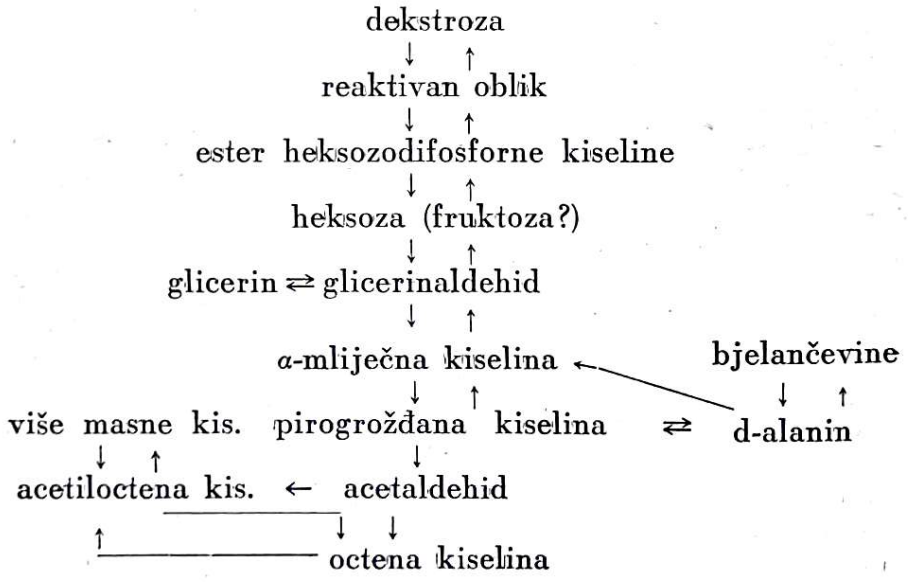
D. Proteidi ili sastavljeni proteini.

a) Hromoproteidi.
b) Nukleoproteidi.
c) Glikoproteidi.
d) Kazein.

4. POSTANAK PRIRODNIH PROTEINA I POKUŠAJI SINTEZE PROTEINA. Karakterističan elemenat u građi proteinskih molekula nesumnjivo je dušik. Govoreći o cirkulaciji dušika u prirodi mi smo prikazali, kako bilje crpa taj elemenat iz prostih anorganskih spojeva u tlu, kao što su nitrati, nitriti i amonijak, a povrh toga, da ima i takvih biljnih simbioza, koje uvjetuju asimilaciju elementarnoga dušika iz uzduha. Naveli smo i to, da bilje, i to više bilje, ne asimiliše direktno amonijak iz tla, nego da ga prije bakterije za nitrifikovanje nitrifikuju, t. j. pretvore u nitrite i u nitrate.

Proteini nastaju u bilju posebnim biokemijskim sintezama! Kod tih biokemijskih sinteza može biljna stanica unijeti dušik iz nitrata i nitrita u organske spojeve. Kako to ona radi, i kojim agencijama, nije nam još danas potpuno poznato. Zbog toga ne možemo tačno pratiti putovanje dušikova atoma iz anorganskih spojeva u proste organske spojeve, od kojih onda sebi zamišljamo, da daljnim sintezama nastaju najkomplikovaniji organski spojevi na našoj Zemlji, a to su proteini i proteidi. S obzirom na postanje proteina u bilju upućeni smo zbog toga na hipoteze, koje nastojimo potkrijepiti što većim brojem eksperimentskih činjenica.

Upoznali smo aminokiseline kao opeke, od kojih zamišljamo da su sazidane velike proteinske molekule. Prirodno je dakle, da treba najprije stvoriti spoznaju o postanju aminokiselina. Kod toga postoje tri vjerojatnosti. Prvo, da su aminokiseline primarni produkti, nastali specijalnim sintezama u biljnim stanicama. Drugo, da aminokiseline nastaju iz gotovih već ugljikovih hidrata. Treće, da asimilacijom ugljičnoga dioksida i vode nastaje ponajprije jedan prost prvotan produkat, a iz njega se onda granaju sinteze postepeno u svim smjerovima, t. j. u smjeru izgradnje ugljikovih hidrata, masti i proteina. Potonje mišljenje osvaja teren u biokemiji sve većma, i danas je tendencija istraživanja u tom području, da se nađu što tješnje veze između pojedinih i glavnih skupina organskoga materijala u živim bićima, jer se takve veze manifestuju već na prvim stepenicama njihova postajanja. U tom smjeru navešćemo jedan shematski prikaz, gdje nam strelice pokazuju putove, kojima kreće izgrađivanje prostih pa sve komplikovanijih molekula organskoga materijala. Po Embdenu prikazuje se to shematski ovako:



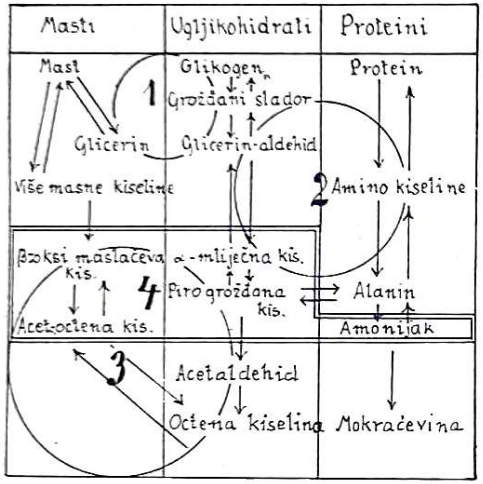
t. j. dekstroza, kao produkat asimilacije, stvara intramolekulskim premještanjem najprije jedan reaktivan oblik (enolski oblik?), a taj se spaja s 2 molekule H_3PO_4 u ester heksozodifosforne kiseline. Kad se taj ester dijeli, kod čega se po Embdenu stvara fruktoza, nastaje mliječna kiselina preko glicerinaldehida. Iz 1 mola heksoze nastaju 2 mola toga aldehida. Taj se aldehid lako pretvara u glicerin, koji čini prvu vezu između sladora i masti. Sve su dosadašnje reakcije reverzibilske, t. j. i glicerin i mliječna kiselina lako stvaraju opet preko glicerinaldehida heksozu. Sve te reakcije nijesu oksidativne, nego prosta premještanja atoma, istup ili pristup vode.

Mliječna kiselina stvara oksidacijom pirogrožđanu kiselinu, koja s druge strane po Knoopu i Neubaueru, nastaje iz alanina. Budući da se α-ketokiseline lako mogu prevesti u aminokiseline, koje im odgovaraju, i pošto je alanin zastupan u svim aminokiselinama osim glikokola, a pirogrožđana kiselina s druge strane Cannizzarovom reakcijom prelazi lako u $C_3H_6O_3$, to se na tome mjestu nalazi most između sladora i aminokiselina (bjelančevina).

Pirogrožđana kiselina prelazi vjerojatno lako preko acetaldehida (Stepp i Feulgen su dokazali njegovo prisustvo u krvi i u urinu!) u acetiloctenu kiselinu, koja s druge strane nastaje iz β-oksimaslačne kiseline. Budući da octena kiselina nastaje iz acetaldehida, dotično iz octene kiseline nastaje i acetiloctena kiselina, to se ukazuju dva puta, kojima se iz sladora i iz aminokiselina preko pirogrožđane kiseline stvaraju derivati, koji nastaju i kod razgrađivanja viših masnih kiselina. Budući da i ovdje vrijedi zakon reverzibilnosti, to se postanje acetiloctene kiseline i aminokiselina može smatrati kao početak prijelaza sladora i bjelančevine u mast (više masne kiseline!).

Da mognemo sebi što bolje predočiti međusobne veze između proteina, ugljikovih hidrata i masti, kao i neprestano prelaženje njihovih osnovnih opeka jedne u druge, iznijećemo ovdje jednu sliku. Ona potječe od Lichtwitza. Na toj slici vidimo 3 kruga i brojem 4 dvostrukim linijama ogra-

deno posebno polje. Prvi krug može se nazvati krug postanja glicerina—sladora, drugi krug je krug postanja proteina—sladora, treći je krug postanja sladora—masnih kiselina. Brojem 4 označeno područje jeste područje međusobnih fizičko kemijskih utjecaja osnovnih opeka proteina, ugljikovih hidrata i masti.

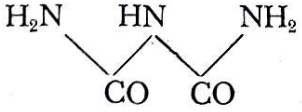


Slika 49. Izgrađivanje i razgrađivanje masti, ugljikovih hidrata i proteina u organizmu.

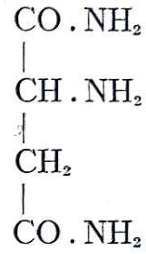
Nema sumnje, da je time predočena međusobna veza u genezi najznatnijih skupina organskoga materijala, pa zato nastoji fiziološka i patološka kemija, da tu vezu dovede što većma u sklad s poznatim fiziološkim i patološkim činjenicama. Mi smo je ovdje nastojali prikazati samo u o s n o v n i m crtama u okviru naše element. deskript. biokemije.

Odvajkada je organskim kemičarima lebdio pred očima, kao najviši cilj sintetske organske kemije, sinteza proteinâ. U tom području postigao je realne i velike uspjehe organski kemičar E. F i s c h e r. Zato ćemo ukratko prikazati put, kojim je on nastojao da se približi tom cilju.

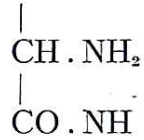
Poznato nam je iz analitske kemije, da se proteini u koloidskim svojim vodenim otopinama s jakom lužinom i razrijeđenom otopinom bakrena sulfata oboje violetno. Ta reakcija nazvana je b i u r e t s k a r e a k c i j a. Mi je izvodimo u našim analitskim kemijskim vježbama, nesamo na proteine, nego prije toga na karbamid. No karbamid kao takav ne pokazuje biuretsku reakciju, nego ga zagrijavanjem valja pretvoriti u b i u r e t. Njemu dajemo opravdano ovakvu strukturu:



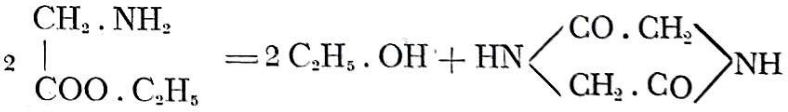
Iz toga slijedi: biuretska reakcija treba da je u vezi sa skupinama, što ih vidimo u strukturi biureta. Tako na pr. pokazuje takvu reakciju glikokolov amid ($H_2N.CH_2.CO.NH_2$), a jednako i diamid asparaginske kiseline. On ima ovu strukturu:



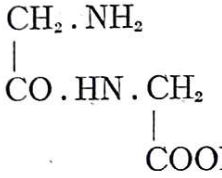
Prema tome zaključujemo, da ona tjelesa koja pokazuju biuretsku reakciju, treba da imaju u sebi ovakvu skupinu:



Budući da proteini pokazuju osobito jasnu biuretsku reakciju, to je E. F i s c h e r došao na misao, da su pojedine aminokiseline svakako među sobom vezane u velikim proteinskim molekulama posebnim kiselinsko amidskim vezom zato, što u tim molekulama ima skupina, odgovornih za biuretsku reakciju. Na osnovi toga on je od aminokiselina počeo praviti umjetne spojeve, nazvane p e p t i d i, dotično, kod većeg broja aminokiselina, p o l i p e p t i d i. Peptide, dotično polipeptide možemo prirediti naročito na dva načina. Prvi način teče tako, da najprije načinimo etilni ester dotične aminokiseline. Takav etilni ester već samim stajanjem vodene otopine prelazi u anhidrid dotične aminokiseline i opet se vraća u alkohol. To nam prikazuje ova jednadžba:

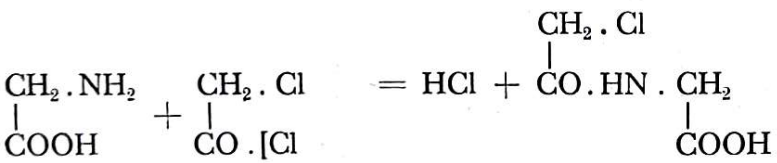


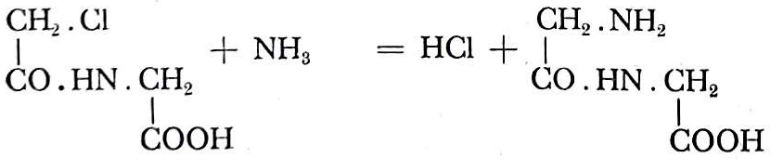
To će reći, iz dviju molekula etilnoga estera aminooctene kiseline nastaju dvije molekule etilnoga alkohola i anhidrid aminooctene kiseline, nazvan diketopiperazin. Taj diketopiperazin utjecajem razrijeđenih lužina prelazi u dipeptid, u kojemu su kiselinsko amidskim vezom među sobom povezane dvije molekule aminooctene kiseline. Takav umjetan produkat nazvan je kod aminooctene kiseline glicilglicin i ima ovu strukturu:



Iz te strukture razbiramo, da ovakav dipeptid ima u sebi još jednu cijelu aminoskupinu (NH_2) i cijelu karboksilnu skupinu (COOH). No on nema u sebi još onu skupinu, za koju smo naprijed doznali, da je odgovorna za biuretsku reakciju. Zato taj dipeptid, kao ni ostali dipeptidi priređeni tako iz dviju molekula prostih aminokiselina ne pokazuju biuretsku reakciju. Ona se očituje tek kod tetrapeptida. Prema tome tek u tetrapeptidima imamo skupinu, potrebnu za tu reakciju.

Druga metoda za pripremu aminokiselina teče tako, da utječemo kloridom jedne monoklormasne kiseline na jednu aminokiselinu, a onda utjecajem amonijaka zamijenimo klor iz masne kiseline aminoskupinom. Dakle na pr. ovako:





I po toj metodi mogu se vezati dvije i više aminokiselina među sobom kiselinsko amidskim vezom. Idući tim putom E. Fischer priredio je čitav niz polipeptida. Među njima bio je najveći oktodekapeptid, u kojemu je kiselinsko amidskim vezom povezano 15 molekula glikokola i 3 molekule nama poznate i vrlo raširene aminokiseline leucina. Molekulska težina toga polipeptida je 1.213. Prema tome, takav je polipeptid jedan od najkomplikovanijih spojeva, što ih je uspjelo sintetski prirediti. Kako smo već rekli, pokazuje taj polipeptid biuretsku reakciju, i prema tome držimo, da je blizu prirodnim proteinima, ili barem njihovim najbližim raspadajnim produktima, t. j. albumozama i peptonima.

Polipeptidi bili bi prema tome u neku ruku modeli prirodnih proteina. Nema sumnje, da postanak prirodnih proteina ide sasvim drugim putom, negoli metodama, kojima organska kemija umjetno može prirediti polipeptide. Broj aminokiselina u prirodnim proteinima mnogo je veći, negoli u dosad priređenim polipeptidima, pa nema sumnje, da je unutrašnja struktura prirodnih proteina drugojačija, u izvjesnim smjerovima, od polipeptida, gdje su aminokiseline vezane u dugi lanac jedino kiselinsko amidskim vezom. To razbiramo i odatle, što na pr. proteolitski fermenti, kao što je pepsin, ne mogu onako rastvarati polipeptide, kako rastvaraju prirodne proteine.

Zato smo od sinteze upravo onakvoga proteina, kakav se nalazi u prirodi, još vrlo daleko. Ta je sinteza oteščana i time, što u prirodnim proteinima ima jamačno čitav niz faktora, koji dopuštaju skoro neograničen broj izomerija kod drukčije jednakoga broja aminokiselina u molekuli. Nijesu to samo stereoizomerije, poradi prisustva asimetrijskih ugljikovih atoma, nego nam račun permutacija iznosi na vidjelo, da već sam slijed pojedinih aminokiselina dopušta vrlo velik broj izomerija. Četiri različne aminokiseline, kombinovane u tetrapeptid, daju već 24 prilike, 24 različne kombinacije, a što dalje idemo, broj takvih prilika raste rapidno. Naime:

Broj združenih aminokiselina:	Broj kombinacija, ako se samo red aminokiselina mijenja:
4	24
5	120
6	720
7	5.040
8	40.320
9	362.880
10	3,628.800
11	39,916.800
12	479,001.600
13	6.227,020.800
14	87.178,291.200
15	1,,307.674,368.000
20	2,,,432.902,,008.176,640.000

Pa što odatle slijedi?

Odatle slijedi, da jamačno nikada nećemo moći sintetizovati upravo onakav protein, kakav se nalazi u prirodi! Jer evo već 20 aminokiselina moglo bi se združiti okruglo u 2 trilijuna različnih polipeptida. Kad bismo dakle tako tačno usavršili postupak hidrolize, da bismo kod hidrolize od nekog proteina dobili tačan broj i tačnu količinu pojedinih aminokiselina, to bismo još vrlo daleko bili od toga, da znamo tačan kemijski sastav upravo dotičnoga proteina. Naime, 2 trilijuna prirodnih proteina daće nam isti broj i istu količinu aminokiselina! Zato je uopće isključeno, da će nam ikada poći za rukom uglaviti tačan red aminokiselina u kojem prirodnom proteinu, to većma, što nijedan prirodni protein nije još danas uspjelo — kako smo već spomenuli — dobiti u čistu stanju kao kemijski individuum. Prirodni su proteini jamačno smjesa srodnih proteina.

No polipeptidi nam u drugu ruku opravdavaju nadu, da ćemo moći sintetskim putem prirediti tako komplikovane polipeptide, da će oni biti na jednakoj ljestvici kemijskoga

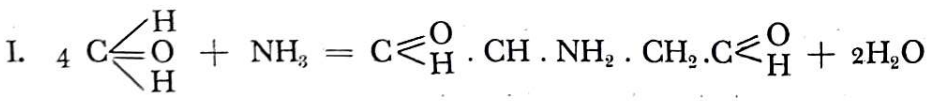
sastava s prirodnim proteinima. Biće to onda modeli prirodnih proteina, a kako će nam njihov sastav i njihova građa biti tačno poznati, moći ćemo s takvim modelom poređivati prirodne proteine i utvrđivati njihovu individualnost. Time će pak kemija proteina dobiti egzaktnu osnovu, pa napokon i svoje naučno rješenje! Stadij, u kojem se sada nalazi, tek je neznatan i nesiguran početak, no već taj početak opravdava nadu, da ćemo danas sutra objasniti kemijsku prirodu i kemijski sastav najistaknutijih organskih spojeva u procesu života na našoj Zemlji. Uporedo naime s razvitkom sintetske organske kemije ide i razvitak nauke o fermentima, a ta je nauka usko vezana s naukom o proteinima. Zato ćemo o fermentima ili encimima i o njihovu zadatku u živim bićima, i o značenju njihovu za sintetsku organsku kemiju, govoriti u posebnom poglavlju.

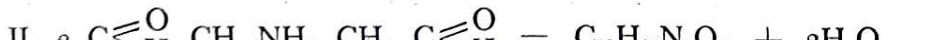
U proteinima smo dakle upoznali tjelesa, koja se mogu javljati u prirodi u milijardama različnih modifikacija i kombinacija. K tome pridolazi, da se u protoplazmi stanica, jednako kao i u ostalim tjelesnim tkivima, nalaze smjese od više vrsta proteina. Upravo radi toga nije isključeno, da svaka stanica, dotično skupina stanica i tkiva, dakle pojedini biljni i životinjski organi imaju u sebi i svoje posebne proteine. Što više, vjerojatno je, da i svaki organizam, svaki individuum, ima u sebi svoje specifične proteine, i da se upravo poradi toga živa bića, inače jednako građena, ipak tako znatno razlikuju po svojim duševnim i tjelesnim sposobnostima. Narodi su odvajkada isticali svoje vjerovanje, niklo iz životnog iskustva, da se po krvi razlikuje čovjek od čovjeka. Na osnovi toga, što su proteini najistaknutija i upravo bitna sastavina krvi, i što od njih mogu opstojati bilijuni i bilijuni varijacija, osvjetljuje kemijska nauka dublje to čovječansko vjerovanje. Čovjek se od čovjeka razlikuje zato, jer su mu proteini usprkos velike srodnosti, ipak različni.

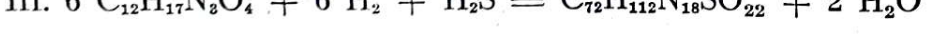
Iz svega toga izlazi, da kemijska nauka treba svu svoju snagu posvetiti objašnjavanju kemijske prirode i kemijske građe proteina. Iako je danas ona tek na početku toga svoga velikog i teškog zadatka, to nas ipak i ono, što smo naprijed

istakli o današnjem našem poznavanju grade proteina, treba da ispuni nadom, da će kemijskoj nauci jednom uspjeti ostvariti i taj njen najviši ideal. Od kakvoga će značenja biti to ostvarenje za misaoni razvitak čovječanstva, za pogled u sebe sama, u zdravo i bolesno čovječje tijelo, i u prirodu oko sebe, o tom još danas i ne sanjamo!

5. NAJNOVIJA SHVAĆANJA STRUKTURE PROTEINA. Još za života E. Fischera našlo se poglavito nekoliko fiziologa — da spomenemo samo E. Pflügera i botaničkoga fiziologa Oskara Loewa, profesora kemijske biljne fiziologije u univerzitetu u Tokiju — koji su obrazovali opoziciju protiv dalekosežnog generalizovanja, izvedenog iz kemijskih istraživanja E. Fischera u području proteina. Tako je E. Pflüger najenergičnije protestovao 1910. god. protiv sistematike prirodnih proteina, što ju je proveo u svom udžbeniku fiziološke kemije E. Abderhalden, učenik E. Fischera. Ta je sistematika osnovana — kako smo je i mi naveli — na broju i prirodi pojedinih aminokiselina, izolovanih iz izvjesne vrste prirodnih proteina. Eduard Pflüger jasno je istakao nedostatak ester-metode E. Fischera, po kojoj se može iz izlaznoga proteinskog materijala dobiti tek 60%, najviše 80%, u obliku aminokiselina. Tako dugo — tvrdio je E. Pflüger — dok ne znamo, što čini onaj ostatak od 40%, dotično 20% u proteinima, ne možemo kazati, da su dosad iz proteina izolovane aminokiseline jedini i najbitniji njihov sastav. Oskar Loew stvorio je pak na osnovi svojih istraživanja još 1906. god. sliku o postanku proteina kondenzacijom, kod koje pripada glavni zadatak spojevima aldehidskoga karaktera. Evo, kako on to prikazuje:







To će reći, najprije od 4 molekule formaldehida i jedne molekule amonijaka nastaje kondenzacijski produkat aldehidskoga karaktera, koji se dalje polimerizuje i mijenja tako, da to potonje tijelo bude protein, relativno najprostije formule.

No veliki autoritet E. Fischera, postignut zaista zamjernim uspjesima u području sintetske organske kemije, dao je snage njegovim učenicima i sljedbenicima, da su vanrednim elanom njegove rezultate sve većma usavršavali, a njegovu ideju o kemijskoj konstituciji proteina, kao kemijskih spojeva vrlo velikih molekula, u kojima su pojedine aminokiseline povezane u duge lance t. zv. kiselinsko amidskim vezom, kao i u umjetnim polipeptidima, proširivali na sva područja, u kojima dolaze proteinska tjelesa do utjecaja, jednako u fiziološkom, kako i u patološkom obziru. Među njima zauzima naročito mjesto agilni njemački fiziolog, već češće spominjani Emil Abderhalden.

Nije naš zadatak, da se upustimo u prikazivanje tih istraživanja. Samo ćemo dvije stvari istaći. Za dokaz, da Fischerova ester-metoda dovodi do izolovanja sviju aminokiselina iz izvjesnoga proteinskog materijala utvrdili su E. Abderhalden i njegovi saradnici čitavim nizom pokušaja, da se iz smjese umjetnih polipeptida, dotično iz samoga jednog polipeptida velike molekule, gdje su dakle poznate sve aminokiseline u njihovu sastavu, jednako tako kao i kod hidrolize i rada po Fischerovoj metodi s jednim prirodnim proteinom, dobije samo 60—80% od izlaznog materijala. No dobiju se i sve one aminokiseline, koje su zaista bile u dotičnom polipeptidu združene! Metoda, dotično rad po njoj, dovodi do neizbježnih gubitaka, ali je siguran njen završni rezultat, naime, da su dosad poznate, i iz proteina izolovane aminokiseline — a to su: glikokol, alanin, valin, leucin, izoleucin, norleucin, serin, cistin, lizin, arginin, asparaginska kiselina, glutaminska kiselina, fenilni alanin, tirozin, jodgorgonska kiselina, dibromtirozin, prolin, oksiprolin, triptofan, histidin i oksitriptofan, uz glukozamin i eventualno amonijak — jedini kemijski sastavni dijelovi najraznoličnijih prirodnih proteina, dakako u različitim količinama, i ne uvijek sve u svakom pro-

teinu. Za to govori i hidroliza proteina proteolitskim fermentima, jer ta hidroliza dovodi jednako do smjese naprijed navedenih aminokiselina, što više, u postepenu rastvaranju velikih proteinskih molekula fermentima, konstatovani su kao jedna stepenica i polipeptidi, dakle tjelesa, koja su prema tome na prijelazu od prostih aminokiselinskih molekula prema glomaznim proteinskim molekulama.

Dalje druga stvar, koju ćemo ovdje ukratko istaći, jeste nastojanje E. Abderhaldena, da se probava i rezorpcija proteinske hrane dovede što jače u sklad s Fischerovim shvaćanjem kemijske konstitucije proteina. U tu je svrhu izradio E. Abderhalden sliku o živu tijeku kemijskih hidroliza i sinteza tako, da je čovjeka silno zadivila i začudila kemijska sposobnost našega organizma. Evo te slike: Velike prirodne proteinske molekule mrve se u želucu (pepsinom i HCl!) i u crijevu (tripsinom i erepsinom!) sve do prostih njihovih sastavnih opeka, do aminokiselina. No već u crijevnoj stijenci sintetizuju se iz tih aminokiselina velike proteinske molekule koje putuju našom krvi, kao krvi srodni (»bluteigen«) proteini do naših stanica. Tu se ponovo dijele ti novi proteini sve do aminokiselina tako, da svaka naša stanica može prema svojoj prirodi i funkciji da iz tih opeka opet sagradi sebi srodne proteine (»zelleigen«). Kod toga su pak u kemijskoj igri aminokiseline, spojevi od nekoliko ugljikovih atoma u molekuli, i proteini, spojevi od nekoliko stotina, a možda i tisuća ugljikovih atoma u molekuli! Čitava ta igra traje tek nekoliko sati!

Istakao sam samo te dvije stvari, a gdje je sve ostalo iz fiziologije, nauke o imunitetu, patologije itd., što se sve oslanja o shvaćanja E. Fischera o kemijskoj konstituciji proteina?

1919. god. umro je E. Fischer. Nekoliko godina nakon njegove smrti, u sjeni njegovih zamašnih rezultata, nesamo u području kemije proteina, nego i ugljikovih hidrata, fermenata, trijeslovina itd., nije pošla nauka o kemijskoj konstituciji proteina gotovo niti za jedan zamjetljivi korak naprijed. No u posljednjih nekoliko godina stvar je, tako rekavši, preko noći ušla u jedan novi stadij. Opažaju se konture

preokreta u shvaćanju konstitucije proteina, no još danas ne možemo kazati, od kojega će značenja biti taj preokret za sva naučna i tehnička područja, zaposlena pitanjem proteina. Iz čitavoga niza naučnih radova u tom smjeru, mi ćemo zbog toga, da nam slika bude što jasnija, uočiti samo radove i ideje — dakako tek u kratkim potezima — od tri istraživača, koji, čini se, da zasad reprezentuju glavne nove napretke, a to su E. Abderhalden, M. Bergmann i danski kemičar N. Troensegaard.

Prije toga treba istaći — kako je o tom bilo već govora — da velike molekule ugljikovih hidrata ne smatramo danas kao duge lance međusobno povezanih monosaharida, nego su to upravo, bilo asocijacijom, bilo polimerizacijom nastali kompleksi iz prostih anhidrida monosaharida, gdje je svaki takav anhidrid sačuvao svoju strukturnu samostalnost, a među sobom su povezani tek t. zv. nuzvalencijama, ili još bolje, asocirani u komplekse, koji zbog svoje agregacije čine dojam, kao da su to samostalne glomazne molekule stalne strukture. (P. Hess, H. Pringsheim, P. Karrer, M. Bergmann itd.)

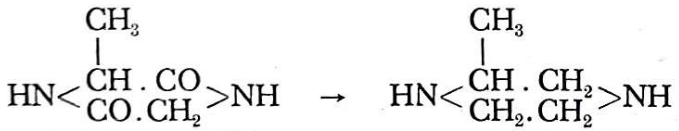
Ne možemo se ovdje upuštati u to, koji su eksperimentski razlozi doveli do takvih shvaćanja o strukturi ugljikovih hidrata t. zv. velikih molekula. Mi smo ih istakli zato, što su oni dali jamačno povoda za novija istraživanja oko objašnjenja strukture velikih proteinskih molekula, gdje je vladalo — a još i danas vlada mišljenje, da su to prirodni spojevi najvećih molekula na našem planetu, a premnoga su svojstva proteina i sva tajna uloga njihova u živoj protoplazmi svedena upravo na tu glomaznost molekula.

Kao prvoga od naprijed spomenutih istraživača, držim, da je najzgodnije navesti E. Abderhaldena. On se svojim i tuđim radovima o kemijskoj konstituciji proteina osjetio ponukan, da postepeno popunjuje i koriguje shvaćanja, što ih je tako vatreno zastupao. Već sam natpis jedne njegove radnje u tom smjeru sadrži njegovu osnovnu zamisao. Taj natpis glasi: »Das Eiweis als eine Zusammenfassung assoziierter, Anhydride enthaltender Elementarkomplexe«.

U toj svojoj radnji E. Abderhalden najprije iznosi, da je njemu i njegovim saradnicima, kao i nekim drugim istraživačima (Levene, Dakin), uspjelo konstatovati, kod rastvaranja proteina, nove produkte, anhidride ciklične strukture, koji pripadaju među diketopiperazine. Sad je pak E. Abderhalden sa svojim saradnicima pristupio rješavanju pitanja, da li su ti anhidridi ketonskoga karaktera nastali metodom, upotrebljenom za rastvaranje proteina, ili su oni primarno sadržani u proteinima? On drži, da mu je uspjelo dokazati upravo ovo potonje. I to ovako:

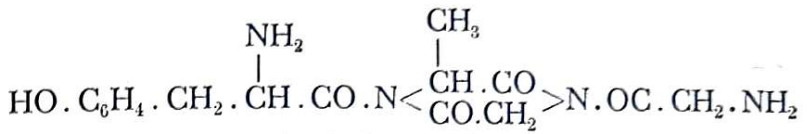
Polazeći od supozicije E. Fischera, da su polipeptidi modeli kemijske konstitucije proteina, on je polipeptide, a uporedo i diketopiperazine, podvrgao analognim reduktivnim procesima. Dok je od diketopiperazina dobio redukcijom piperazine, to su se polipeptidi tim reduktivnim procesima raspali na više različitih nižih raspadajnih produkata. Sad je iste metode redukcije aplikovao na proteine, i to, u prvom redu na jedan, dosad kemijski najsvestranije proučeni protein, a to je protein svile, t. zv. svilin fibroin, dotično svilin pepton. Kod toga nije dobio raspadajnih produkata, što ih daju polipeptidi, nego spojeve piperazinskoga karaktera! Zbog toga nije mu preostalo drugo, nego zaključiti, da se u proteinima ne nalaze aminokiseline, povezane među sobom u lance kiselinsko amidskim vezom, kao u polipeptidima, nego prstenasti anhidridi diketopiperazinskoga karaktera, iz kojih redukcijom nastaju, prema njima piperazini.

To je pokušao ilustrovati i kemijskim formulama, na pr.:



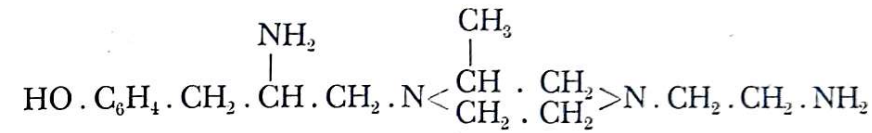
alanilglicinski anhidrid (2—5 diketopiperazin) → metilni piperazin

Ili na pr. u nešto komplikovanijem sklopu, koji mu je zaista uspjelo izolovati:



tirozilni alanilni glicinski anhidrid glicin

koji i opet redukcijom prelazi u ovaj produkat piperazinskoga karaktera:



Da uglavi anhidride diketopiperazinskoga karaktera u konstituciji proteina, pošao je E. Abderhalden još jedan korak dalje.

Diketopiperazini imaju u sebi karbonilsku skupinu (=CO). Poradi toga oni treba da reaguju reagensima na tu skupinu, što ih pozna organska kemija! I zaista! Diketopiperazini reaguju s pikrinskom kiselinom u otopini sode pokazujući crvenosmeđe obojenje, a jednako reaguju i s Bittoovim reagensom na karbonilsku skupinu, t. j. s metadibrombenzolom u alkalijskoj otopini. Naprotiv aminokiseline i iz njih priređeni polipeptidi ne pokazuju takvih reakcija. No pokazuju ih vrlo lijepo i jasno svi proteini, što ih je s obzirom na to Abderhalden sa svojim saradnicima istražio. Osobito svilin fibroin, elastin, nadalje proteoidi (albuminoidi), t. j. proteini kože, kose, rogova, skeleta itd., pače i peptoni.

Sve je to ponukalo E. Abderhaldena, da o kemijskoj konstituciji proteina stvori jednu novu sliku, koja uvelike prekida s onom, što je nastala na osnovi istraživanja E. Fischera. Evo te slike u kratkim potezima: U proteinima nalaze se prstenasti (ciklični) kompleksi diketopiperazinskoga karaktera. Pojedine vrste proteinskih tjelesa nijesu upravo kemijski individuumi, kojima pripadaju molekule stalne veličine. To su od izvjesnih elementarnih, relativno dosta malenih kompleksa, u strukturi kojih dolaze anhidridi diketopiperazinskoga karaktera, asocijacijom spomoću t. zv. nuzvalencija

nastali najrazličitiji veliki kompleksi. Krivo se dosad držalo, da pojedini proteini treba da budu izolovani kao samostalni individuumi. Oni to nijesu, i zato nemaju glomaznih molekula stalne veličine i jedinstvene strukture!

Kako se iz te slike o strukturi proteina razbira, ona se uglavnom — kako to i sam Abderhalden ističe — prislanja na najnoviju spoznaju o strukturi ugljikovih hidrata velikih molekula, naročito celuloze.

Nije naš zadatak, da ovdje potanje ispitujemo dokazni materijal, što ga je prikupio E. Abderhalden sa svojim saradnicima za naprijed navedenu sliku o konstituciji proteina. Tek valja istaći, da je taj korak učinio sam Abderhalden, i da je u vezi s time nagovijestio, kako i čitava kemija, fizička kemija i biologija proteina ulazi time u jedan novi stadij. On je na brzu ruku nabacio i neke ideje u tim smjerovima, kojima treba sada da pođe istraživanje proteina. Tek jednu ćemo stvar konstatovati. To je, da sam Abderhalden ističe, kako kod pretvorbe proteina u našem organizmu ne treba da dođe do dijeljenja proteina sve do aminokiselina i ponova višekratnog izgrađivanja novih proteina od tih prostih opeka, nego da se stvar može objasniti i prostom izmjenom ili ispadanjem izvjesnih stalnih kompleksa iz asocijacijom nastaloga proteinskog agregata.

Sad ćemo se dotaći shvaćanja konstitucije proteina, što ih zastupa M. Bergmann (Dresden), kao drugi po redu od tri naprijed istaknuta kemičara. On je također učenik E. Fischera. U najnovije vrijeme priredio je novo izdanje cjelokupnih radova svoga učitelja.

Njegovo se mišljenje oslanja o najnovije rezultate o strukturi kristala na osnovi röntgenospektroskopskoga istraživanja. Ti rezultati govore, da u krutu agregatnom stanju prestaje individualna egzistencija pojedinih molekula. Zato je nastalo zašno pitanje — o njemu se još uvijek diskutuje i radi u modernoj kemiji — pitanje o veličini molekula, na pr. celuloze, skroba ili proteina, tjelesa, što ih poznamo jedino u krutu ili u koloidskom stanju. Za ta tjelesa ne može da bude molekulska težina jedna karakteristična, u svim prilikama jednako velika, strukturska konstanta. Ta se tjelesa nalaze u

posebnom visokom molekulskom stanju, u kojem spoznaja o oštro omeđenim molekulskim vezama gubi svako značenje. Upravo zato ne mogu se pretvoriti u molekulsko disperzno stanje ni otapanjem, ni pretvaranjem u paru.

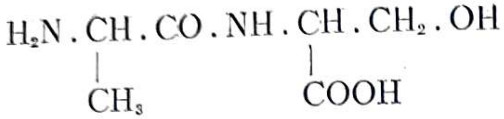
To visoko molekulsko stanje pokušao je M. Bergmann sa svojim saradnicima eksperimentski realizovati i kod ugljikovih hidrata i kod proteina. Kod toga polazi od prostih spojeva poznate molekulske težine zato, jer se ti spojevi, kao i sva tjelesa, kojima znamo molekulsku težinu, raspršuju do svojih molekula, bilo otapanjem u zgodnom otapalu, bilo pretvaranjem u paru. Nas interesuje njegov rad u vezi s proteinima i njihovom kemijskom strukturom.

Najteži udarac polipeptidskoj teoriji o strukturi proteina, drži M. Bergmann, da su joj dala röntgenospektroskopska istraživanja. Ona naime iznose na vidjelo, da mnogi prirodni proteini sadržavaju u sebi kristalizovane sastavne dijelove. Na osnovi veličine elemenata kristalne mrežice zaključilo se, da su te kristalne sastojine relativno malene, nekako u veličini jednoga dipeptida, ili kad su izolovani iz proteina diketopiperazini, u veličini diketopiperazina. Sami pak proteini nijesu drugo, nego — kako smo već naprijed prema nazorima E. Abderhaldena istakli — konglomerati nastali asocijacijom tih osnovnih kompleksa, a ne dugi lanci aminokiselina.

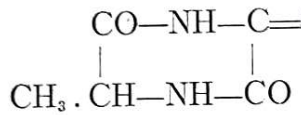
M. Bergmann drži, da ima mnogo toga, što govori protiv teorije asocijacije diketopiperazinskih osnovnih kompleksa. Diketopiperazini ne pokazuju očite naklonosti za polimerizaciju i asocijaciju. Za razliku od samih proteina, ne pokazuju diketopiperazini afinitete spram boja i trijeslovina. Dalje, na njih ne utječu proteolitski fermenti.

Zato je on pošao drugim jednim putom, i tim putom drži, da mu je uspjelo iz prostih derivata aminokiselina doći do jednoga višeg molekulskog stanja, koje je po svojim svojstvima uvelike nalik na stanje, u kojem se nalaze prirodni proteini. Evo toga puta u najkrupnijim crtama:

Iz dviju aminokiselina sintetizovao je M. Bergmann najprije prosti dipeptid, na pr. iz alanina i serina dipeptid alanilserin:



Oduzevši dvije molekule vode dobio je kristalizovano bezbojno neutralno tijelo sastava $C_6H_8O_2N_2$, koje označuje diketopiperazinskom strukturom:



Iz tog spoja načinio je utjecajem natrijeve lužine stabilan, dobro kristalizovan dinatrijev spoj, koji se ni u jakoj lužini ne mijenja. No ako se sada natrij oduzme kojom kiselinom, to se ne dobije opet isto tijelo $C_6H_8O_2N_2$ diketopiperazinskoga karaktera, nego jedna izomerna modifikacija, koja se osobito odlikuje svojom teškom topljivošću u svim običnim otapalima. Samo u otapalima, za koja je u najnovije vrijeme dokazano, da se u njima otapaju neki prosti prirodni proteini, kao na pr. želatina, fibroin i gliadin, otapa se i taj izomerni spoj i pokazuje u toj otopini dvaput veću molekulsku težinu ($C_6H_8O_2N_2 = 140$; $C_{12}H_{16}O_4N_4 = 280$). Taj se pak broj približuje brojevima, dobivenima za molekulsku težinu navedenih prirodnih proteina u nekim organskim otapalima (fenolu, ledenom octu itd.).

Iz svega tog zaključuje M. Bergmann, da mu je time uspjelo sintetizovati jedan kemijski spoj, koji je doveo u visoko molekulsko stanje: $(C_6H_8O_2N_2) \cdot x$, koje je stanje posve analogno stanju prirodnih proteina. To je stanje karakterizovano tvrdokornošću, kojom se takva tjelesa protive prevođenju u stanje slobodnih molekula, t. j. u prave otopine ili u paru. Tek zgodnom supstitucijom (on je upotrebio acetilovanje!), ili energičnim kemijskim zahvatima, dobio je produkte, koji se mogu molekulski dispergovati, t. j. pretvoriti u pravu otopinu.

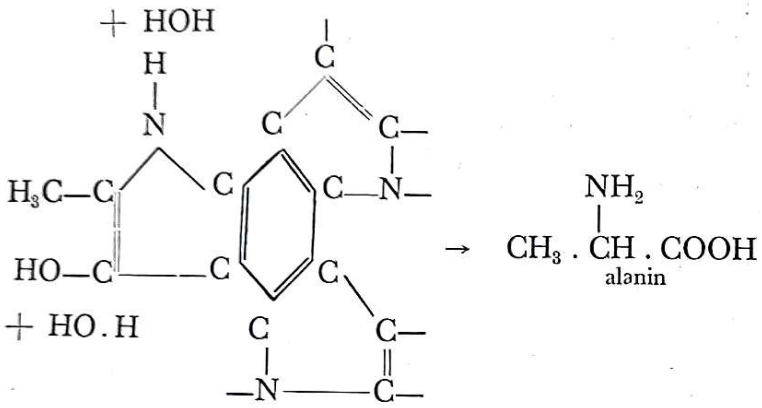
M. Bergmann drži, da se ova njegova spoznaja o kemijskoj konstituciji proteina može dovesti lako u sklad i

s egzistencijom diketopiperazinskoga prstena u proteinima kao i sa stvaranjem polipeptida i aminokiselina kod hidrolize proteina. Kako vidimo, on je težište svoje slike o konstituciji proteina skoncentrovao na njihovo posebno agregatno stanje, kojemu nije razlog — po njegovu mišljenju — glomaznost proteinskih molekula, nego zasebna, relativno dosta prosta agregacija, koja se i eksperimentski — kako on drži — može realizovati. Razumije se samo po sebi, da je i on na svoju sliku o konstituciji proteina nadovezao različne kombinacije, koje će olakšati pogled jednako u biološka, kao i u tehnička pitanja, s kojima stoje u vezi proteini, kao najznatnija kemijska tjelesa na našem planetu.

Na trećem mjestu napokon navratićemo našu pažnju rezultatima o konstituciji proteina, do kojih je došao danski kemičar N. Troensegaard (Kjöbenhavn) u svojim radovima, štono ih je pregledno iznio u jednoj svojoj nedavnoj publikaciji. On je uzeo pitanje, kao organski kemičar, sa sasvim originalne strane. Već skoro 50 godina — veli on — rješava se pitanje konstitucije proteina isključivo jednom istom metodom, a to je hidroliza proteina u vodenoj tekućini kiselinama, lužinama i fermentima. Istina je, da su tako dobiveni produkti najvećim dijelom aminokiseline, no odatle ne slijedi, da su molekule proteina bitno izgrađene od tih aminokiselina, koje su se, prema teoriji E. Fischera, povezale u duge lance kiselinsko amidskim vezom, kao i u njegovim umjetnim polipeptidima. Povrh toga su tako dobivene najvećma masne aminokiseline, jer su ciklične aromatske i naročito heterociklične aminokiseline dosad izolovane hidrolizom tek u neznatnoj količini. Od potonjih su poznate histidin (Kossel), prolin i oksiprolin (E. Fischer) i onda triptofan (Hopkins).

Konstituciju proteina treba proučavati, kao i kod drugih organskih spojeva, još i drugim metodama i tek suglasni rezultati mogu nam podati pravu sliku o toj konstituciji. Toga posla latio se N. Troensegaard još 1920. g. U svojim prvim radnjama izrekao je misao, kako je vjerojatno, da je struktura proteinskih molekula ciklična, i to u prvom redu heterociklična, pa da tek hidroliza dovodi do oslobo-

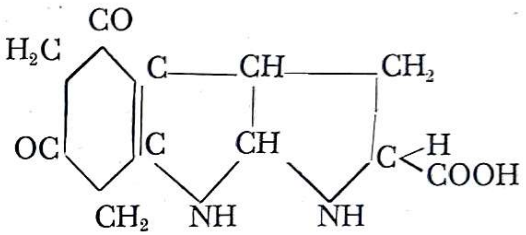
đenja masnih aminokiselina iz prvotno heterocikličnoga kompleksa. On je stvorio o tom i izvjesnu sliku, koja se može demonstrovati ovakvom strukturskom formulom kao modelom:



To će reći, iz heterocikličnoga kompleksa, koji ima u sredini benzolovu jezgru, na koju se naslanjaju pirolovi prsteni, može voda (HOH) kod hidrolize lako odcijepiti masnu aminokiselinu (alanin), premda ta aminokiselina i nije bila prvotno kao takva u strukturi proteinske molekule.

Sad je Troensegaard pristupio tome, da i eksperimentskim radom tu svoju spoznaju o konstituciji proteina potkrijepi. Zbog toga pošao je on različnim putovima za tim, da rastavi proteinska tjelesa u njihove komponente i da ustanovi njihovu prirodu. Predaleko bi nas odvelo, da se upustimo u prikazivanje tih interesantnih metoda istraživanja. Istaknućemo naročito to, da je kod toga rada osobito nastojao, da se procesi vrše — barem u početku — u odsustvu vode, t. j. da ne može nastati hidroliza. On je našao — a to su za neke proteine već i drugi konstatovali — da se kao otapala za proteine mogu upotrebiti, kao bezvodne tekućine, naročito fenoli, krezoli, bezvodna otopina kalijeve lužine u metilnom alkoholu, mravinja kiselina, a za neke i bezvodna octena kiselina. Procesi, što ih je u takvom miljeu upotrebio za daljno rastvaranje jesu poglavito acetilovanje, i onda reduktivno razgrađivanje acetilovanih proteina. Rezultati, što ih je postigao,

govore saglasno za to, da se glavna količina dušika u istraživanim proteinima nalazi u imido-, a ne u amino-obliku, kako bi to trebalo da bude, kad bi aminokiseline bile glavni sastav proteina. Zatim je konstatovao u mnogim dobivenim raspadajnim produktima i pirolov, dotično njemu blize heterociklične prstene. Kod proučavanja pojedinih frakcija došao je do misli, da se u centru proteinske molekule nalazi jedna stabilna kiselina, za koju drži, da ima ovaj ciklični sastav:



Usput je odredio i molekulsku težinu dviju vrsta prirodnih proteina, naime za želatinu i gliadin, i to otopljenih u ledenu octu i fenolu. Dobio je relativno malene brojeve i to za želatinu 350, a za gliadin (jedan biljni protein, koji se topi i u običnom 60% alkoholu!) 440. Kod toga je dokazao, da se može dobiti gliadin iz fenolske otopine opet u potpuno nepromijenjenu stanju!

To su uglavnom znatni rezultati Troensegaardovi za pogled u konstituciju proteina. Radove u tom smjeru nastavlja dalje i poziva kemičare na saradnju i kontrolu dosad postignutih rezultata. Poradi mnogostranosti upotrebljavanih organskih kemijskih metoda, što ih je Troensegaard uveo u proučavanje konstitucije proteina, obećaju radovi u tom smjeru vrijedne i interesantne rezultate.

Na svršetku, što možemo da kažemo o kemijskoj konstituciji proteina?

Premda se rezultati istraživanja i ideje navedene trojice istraživača (E. Abderhaldena, M. Bergmanna i N. Troensegaarda) još dosta razilaze, i ni izdaleka još nijesu dovele do onoga stadija, da bismo mogli govoriti o definitivnom pogledu u strukturu prirodnih proteina, to se ipak zapažaju jasno koraci napredovanja. A to su:

1. Teorija o lančastoj polipetidskoj strukturi proteina zadobila je naprijed navedenim istraživanjima takav udarac, da se jamačno ni ona, ni njene konsekvencije ne mogu dalje u nauci o proteinima održati.

2. Spoznaja o proteinima, kao kemijskim individuumima s molekulskom težinom od nekoliko tisuća, pače i preko 10.000 također je dovedena u sumnju.

3. U proteinima nalaze se ciklični kompleksi, i to jamačno iz skupine heterocikličnih spojeva, koji se združuju na poseban, još nepoznat način u aglomerate, koji su odgovorni za fizičko kemijsku prirodu proteina.

4. Tačna struktura tih osnovnih kompleksa nije još sigurno uglavljena, ali su sa znatnih strana upravljeni tim smjerom sigurni putovi, koji obećaju, da će u najkraće vrijeme to elementarno pitanje biti riješeno.

Razumije se samo po sebi, da će tek time biti dana solidna osnova za sva daljna istraživanja u svim onim područjima, gdje se ističu proteini kao najglavnija sastojina organizama!

PROTEINI KAO KOLOIDI.

1. OSNOVNE POJAVE. U prvoj knjizi naše Kemije obećali smo, da ćemo koloidsko stanje materije potanje prikazati na konkretnu materijalu. Takav materijal jesu netom upoznati proteini i to toliko više, što su upravo koloidska njihova svojstva od naročite vrijednosti za njihovu ulogu u živim bićima. Pristupajući sada tom zadatku istaknućemo najprije neke osnovne pojave.

Uzećemo četiri tikvice, pa ćemo u prvu i u četvrtu tikvicu staviti 0,5% otopinu modre galice ($CuSO_4 . 5 H_2O$), a u drugu i u treću 0,5% otopinu bakrene soli aminooctene kiseline (glikokola). Sada ćemo u treću i četvrtu otopinu uvesti plin sumporovodik. U oba će se slučaja promijeniti boja otopine. Prije uvođenja sumporovodika, prva i četvrta otopina bile su svjetlomodre boje, a druga i treća tamnomodre. Nakon uvođenja sumporovodika treća će otopina biti tamnosmeđe obojana, a četvrta crno. Filtrujemo li sada sve četiri otopine na obične filtre, kakve upotrebljavamo u analitskoj kemiji vidjećemo, da će prve tri otopine nepromijenjene prolaziti kroz filtar i na filtru neće ostati nikakva taloga, dok će filtrat četvrte otopine biti bezbojan, a na filtru će ostati crn talog bakrena sulfida (CuS). Tako opažamo prvu osnovnu razliku između navedenih otopina. Kod prvih triju otopina čestice otopljene tvari prolaze kroz obične filtre, dok se bakreni sulfid, koji je nastao u četvrtoj tikvici ne topi. Sad ćemo te prve otopine staviti u dijalizatore, sprave za dijalizu, kakva je jedna prikazana u I. knjizi Kemije, u poglavlju Koloidsko stanje materije. Nakon nekoga vremena opazićemo, da će se kod prve i druge otopine spoljašnja voda obojati modro, dok će kod treće otopine spoljašnja otopina ostati bezbojna. To znači, otopljene čestice bakrene soli u prvoj i u drugoj otopini prolaze kroz pergamentsku membranu, dok čestice, koje se nalaze otopljene u

trećoj otopini ne prolaze kroz takvu membranu. Uz češće mijenjanje spoljašnje vode nastavićemo dijalizu treće otopine tako dugo (5—6 dana), dok se ne uvjerimo, da u njoj više nema slobodne aminooctene kiseline, koja je nastala reakcijom sa sumporovodikom. Tako smo opazili drugu osnovnu razliku među tim otopinama! Otopljene čestice prve i druge otopine prolaze kroz pergamentsku ili životinjsku membranu, dok čestice treće otopine kroz tu membranu ne mogu da prijeđu.

Pokušamo li odrediti molekulsku težinu tim trima otopinama, odredivši sniženje njihova smrzavališta u Beckmannovu aparatu, vidjećemo, da će sniženje smrzavališta prve otopine biti najveće, t. j. oko 0,06°, kod druge biće za trećinu manje, t. j. 0,04°, a sniženje smrzavališta treće otopine biće tako maleno, da ćemo ga jedva opaziti ili ga uopće nećemo moći odrediti. Molekulske težine naših otopljenih tvari jesu: bakrena sulfata ($CuSO_4 . 5H_2O$) 249,71, bakrena glikokolata [$Cu(NH_2 . CH_2 . COO)_2$] 211,7, dok je molekulska težina bakrena sulfida (CuS) 95,64. Prema tome očekivali bismo, kad bi se čestice naših otopljenih tvari nalazile u otopini u slobodnu molekulsku stanju, da bi sniženje smrzavališta treće otopine bilo najveće, a bakrena sulfata najmanje, dok nam je pokušaj pokazao upravo obrnuto. Prema tome se ne nalaze otopljene tvari u prvoj i trećoj tikvici u molekulsku stanju, već su čestice u prvoj otopini manje od molekula bakrena sulfata, dok su čestice u trećoj otopini mnogo veće od molekula bakrena sulfida. Da su čestice u trećoj otopini zaista najveće, uvjerili smo se već kod našeg pokušaja dijalize!

Pustimo li kroz sve tri otopine struju galvanskoga članka od oko 4 Volta, pa u krug struje uklopimo galvanometar, vidjećemo da će struja prolaziti samo kroz prvu otopinu, dok prolaz struje kroz drugu i treću otopinu biće vrlo neznatan, skoro se neće moći opaziti. Razlog toj pojavi jeste u elektrolitskoj disocijaciji bakrena sulfata. Bakreni sulfat je elektrolit, u njegovim otopinama ima uz nedisocirane molekule bakrena sulfata također ionata bakra ($Cu^{\cdot\cdot}$) i sulfata ($SO_4^{\prime\prime}$), dok u otopinama bakrena glikokolata i bakrena sulfida nema ionata u količinama, koje bismo mogli opaziti.

Za čestice otopljene u nekom otapalu kažemo da su i d i s p e r g o v a n e, raspršane u tom otapalu. Za otopine elektrolita kažemo, da su ionski dispergovane. Za nedisocirane čestice otopljene tvari, koje čestice prolaze kroz pergamentsku ili životinjsku membranu, kažemo da su molekulski dispergovane, a za otopine, koje ne prolaze pergamentsku membranu, a prolaze kroz obične analitske filtre, kažemo da su koloidski dispergovane. Čestice tvari, koje su dispergovane u nekom otapalu, a koje ne mogu da prođu obične analitske filtre nazivamo grubim s u s p e n z i j a m a. U našem slučaju je otopina bakrena sulfata ionski dispergovana, otopina je bakrena glikokolata molekulski dispergovana, otopina bakrena sulfida koloidski dispergovana, dok bakreni sulfid iz naše četvrte tikvice nazivamo grubom suspenzijom. Otopine, koje su ionski ili molekulski dispergovane nazivamo i pravim otopinama, a karakterizovane su uz ostalo i određenom konstantnom maksimalnom topljivošću u pojedinim otapalima.

Čestice koloidski otopljene tvari zovemo disperznom fazom, dok se sredstvo u kojem je tvar dispergovana, naziva disperznim sredstvom. Disperzno sredstvo je u našem slučaju voda. No disperzno sredstvo može biti i druga koja tekućina. Otopimo li na pr. naš bakreni glikokolat ili još zgodnije bakrenu sol acetiloctenoga estera u alkoholu ili u etru, pa u te otopine uvedemo sumporovodik, dobićemo koloidske otopine bakrena sulfida u alkoholu i u etru. Tu je bakreni sulfid opet disperzna faza, a alkohol dotično etar je disperzno sredstvo. Koloidske otopine nazivaju se i sôlima. (Ovdje je riječ sol muškoga roda; sol, genitiv: sola, a postala je od latinske riječi solubilis = topljiv!) Tako se za koloidsku otopinu bakrena sulfida kaže, da je sol bakrena sulfida, i to, ako je disperzno sredstvo voda, onda imamo h i d r o s o l, a ako je disperzno sredstvo alkohol ili etar, onda imamo alkosole, etrosole ili općenito o r g a n o s o l e.

Kako razbiramo, razlika je između ionski, molekulski ili koloidski otopljenih tvari u veličini pojedinih čestica. Imamo li neku tvar ionski ili molekulski dispergovanu s vrlo velikim iontom ili s vrlo velikom molekulom, onda će njene otopine

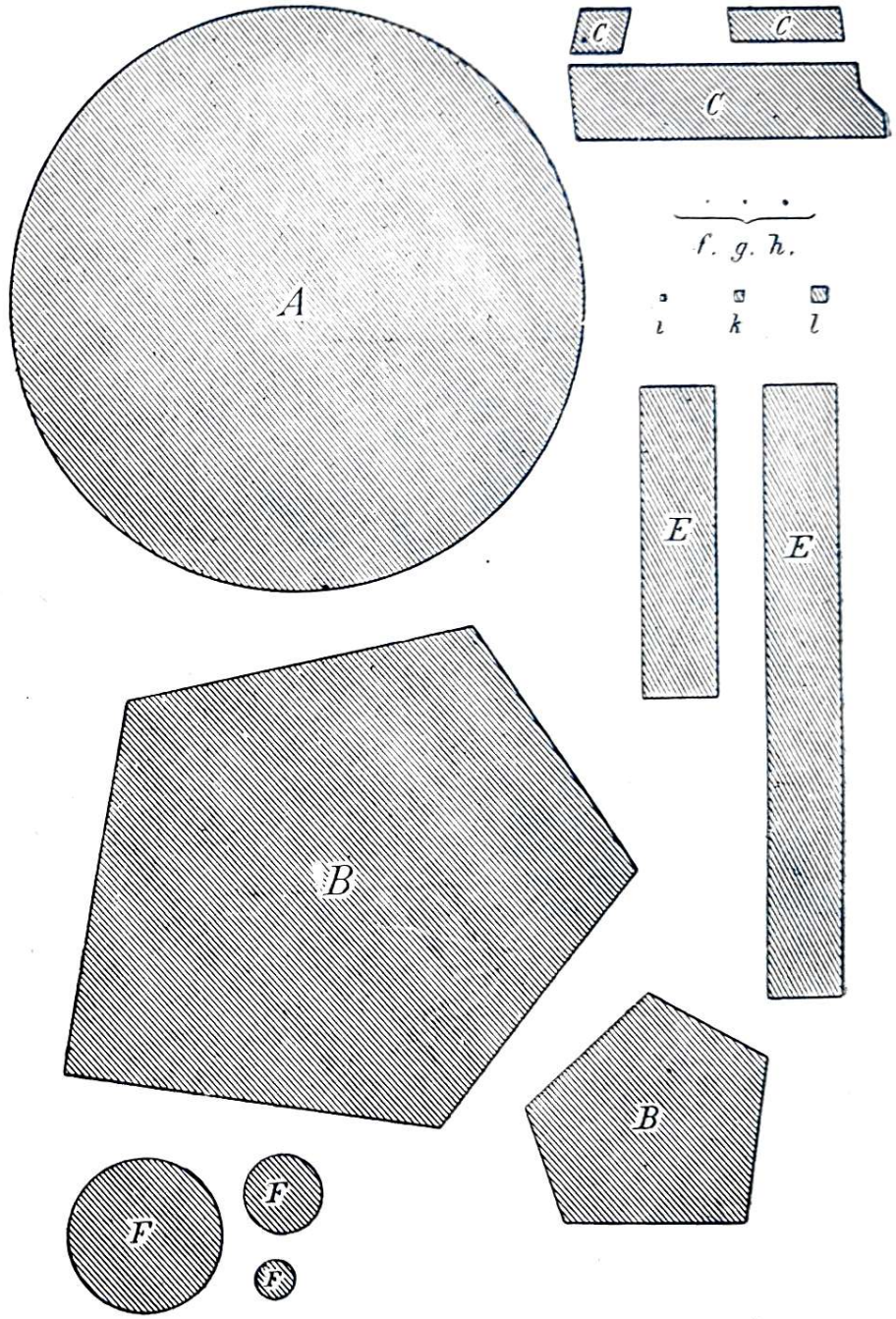
biti koloidske otopine, iako se sama tvar nalazi ionski ili molekulski dispergovana.

Koloidske otopine zovu se i mikroheterogenim sistemima ili smjesama (o heterogenim smjesama vidi u III. knjizi Kemije!). Heterogeni sistemi su takvi sistemi, kod kojih su komponente, koje ih sastavljaju, među sobom odijeljene površinom. Kod koloidskih je sistema ta površina vanredno velika, kako se lijepo razbira iz ove tabele, koja nam pokazuje, kako se povećava ukupna površina kocke, kad se smanjuje veličina pojedine čestice:

Duljina stranice		broj kocaka	ukupna površina
1 cm		1	$6cm^2$
0,1 „		10^3	60 „
0,01 „		10^6	600 „
0,001 „	(premjer crvenoga krvnog tjelešca kod čovjeka ca. 0,0007 cm)	10^9	6000 „
1 μ	(= 0,0001 cm; premjer male kokabakterije; 0,5 granica mikroskopske vidljivosti)	10^{12}	$6m^2$
0,1 μ		10^{15}	60 „
0,01 μ	(granica ultramikroskopske vidljivosti)	10^{18}	600 „
1 μμ	(= 1 milijuntina mm, premjer najmanjih koloidskih čestica, granica ultrafiltracije)	10^{21}	6000 „
0,2 μμ	(premjer atoma elemenata)	$0,5 \times 10^{24}$	30000 „

Iz navedene tabele razbiramo, da su koloidske otopine sistemi s vrlo velikim površinama. Da bismo mogli bolje razumjeti njihova karakteristična svojstva, potrebno je, da se pobliže upoznamo s pojavama, koje se vrše na p o v r š i n a m a u heterogenim sistemima.

2. NAPETOST POVRŠINE. Uzećemo željeznu iglu (specifične težine oko 8), pa ćemo je prevući slojem voska. Zatim ćemo je vrlo oprezno, po duljini paralelno s površinom vode, staviti na mirnu površinu vode. Igla neće potonuti, nego će plivati površinom, kao na kakvoj elastičnoj kožici. No ako šiljak igle sasvim malo potisnemo pod vodu, igla će potonuti, kao da je probušila kakvu tanku elastičnu kožicu i potonula



Slika 50. Komparacija dimenzija malih tjelešaca (povećanje 1 : 10.000). *A* crvena krvna tjelešca iz čovječje krvi (premjer 7,5 μ, debljina 1,6 μ). *B* komadići rižinih skrobnih zrnaca (3—8 μ u premjeru). *C* čestice ilovače, razmućene po vodi. *E* bacili sakagije (širina oko 1 μ, duljina 4—15 μ). *F* kuglaste bakterije (premjer oko 0,5—1 μ, rjeđe 2 μ). *i, k, l* čestice koloidskog zlata, koje se upravo talože (0,075—0,2 μ). *f, g, h* čestice koloidskog zlata u otopini (0,006—0,015 μ).

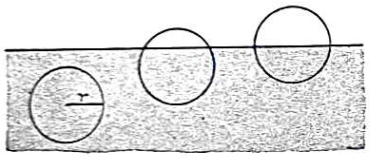
kroz načinjenu rupicu. Kako se razbira, površina vode daje otpor sili teže.

Iz pokušaja iglom možemo razbrati dvoje:

1. Površina vode daje otpor sili teže; taj otpor ima dimenzije sile; da se ona svlada treba izvršiti izvjesnu radnju.

2. Spomenuti je otpor ograničen samo na vrlo tanak sloj tekućine na površini. Opisana sila ne utječe u unutrašnjosti tekućine.

Kako da objasnimo tu pojavu? Nema sumnje, da tu utječe sila, štono je nazivamo k o h e z i j o m. Zamišljamo naime, da na molekulu u unutrašnjosti tekućine sa svih strana utječu privlačne sile susjednih molekula, pa se njihovo utjecanje ukida (prvi krug na slici!) Drukčije je s molekulom, koje radij utjecanja dijelom siječe površinu tekućine (ostala dva kruga na slici!) ili se nalazi uz stijenku posude. Ovdje je rezultanta silâ, kojom susjedne molekule utječu na našu molekulu, sila, koja djeluje, vuče prema unutrašnjosti tekućine. Jasno je, da će tako biti samo u vrlo uskom sloju tekućine na površini, jer je radij utjecanja kod molekula malen. Zbog te sile, koja utječe na molekule na površini tekućine, sposobne su one da na putu u unutrašnjost vrše radnju; molekule u unutrašnjosti tekućine nemaju te sposobnosti. Ista ta radnja potrošiće se, t. j. treba spolja dovesti izvjesnu količinu energije, da molekule iz unutrašnjosti tekućine dovedemo na površinu tekućine. Sposobnost vršenja radnje zove se e n e r g i j a. Prema tome imaju molekule u površini tekućine neki višak potencijalne energije prema molekulama u unutrašnjosti. Kao što kod dizanja kakvoga utega trošimo radnju, a uteg povećava svoju potencijalnu energiju, da bi kod pada jednaku količinu energije predao svojoj okolini, tako je i kod molekula:



Slika 51. Utjecanje privlačne sile na molekule.

M o l e k u l e n a p o v r š i n i t e k u ć i n e i m a j u i z v j e s t a n v i š a k s l o b o d n e p o t e n c i j a l n e e n e r g i j e. T a s e p o t e n c i j a l n a e n e r g i j a z o v e s l o b o d n a p o v r š i n s k a e n e r g i j a. Ona je razmjerna s veličinom površine:

$$\omega = \sigma \cdot P$$

Faktor proporcionalnosti σ je karakteristična konstanta za svaku tekućinu i zove se n a p e t o s t p o v r š i n e.

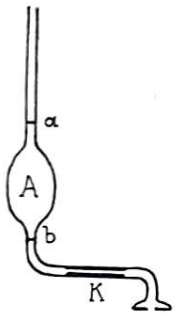
U prvoj knjizi Kemije razloženo je, da se ne može uvijek svaka vrsta energije potpuno pretvoriti u drugu vrstu energije, već da u svijetu, svemiru, suma slobodnih energija stremi prema minimumu, dok vezana energija (entropija) stremi prema maksimumu. Ta će se dakle tendencija slobodne energije prema minimumu očitovati i kod slobodne površinske energije. U prednjoj jednadžbi jeste ω slobodna površinska energija, σ jeste fizička konstanta kod određene temperature i tlaka, a P je veličina površine. Stremi li dakle slobodna površinska energija prema minimumu onda će i jedan od faktora u toj jednadžbi imati tendenciju prema minimumu. Kako je napetost površine konstanta, to će površina tekućinâ zajedno sa slobodnom površinskom energijom stremiti prema minimumu, t. j. tekućine će same od sebe zauzeti onaj oblik, koji ima n a j m a n j u p o v r š i n u u omjeru prema volumu. Od svih geometrijskih likova, kraj istoga voluma, ima najmanju površinu kugla (vidi tabelu!). Kako je osim toga omjer $\frac{\text{površina}}{\text{volum}}$

Tabela.

1	kugla s volumom od	1.000 ccm ima površinu	483 cm²
10	kugala s „ „	100 „ imaju zajedno površinu	1.044 „
100	„ „ „ „	10 „ „ „ „	2.145 „
1	kocka s volumom od	1.000 ccm ima površinu	600 cm²
10	kocaka s „ „	100 ccm imaju zajedno površinu	1.292,5 „
100	„ „ „ „	10 „ „ „ „	2.785 „

manji kod većih čestica, to će tekućine nastojati, da zauzmu oblik što veće kugle. Ta se pojava lijepo može promatrati kod slavine vodovoda. Kad je slavina (pipa) zatvorena, redovno nije za vodu sasvim nepropustiva, pa ona malo pomalo probija i skuplja se na kraju cijevi, gdje stvara kapljice ku-

glasta, dotično bolje rečeno, oblika kruške. Napetost površine vodovodne vode kao kakvim elastičnim ovojem obuhvata kapljicu. Ta je kapljica teška, nju privlači sila teže Zemlje. Ona će, napokon, kad naraste do izvjesne veličine, pasti. Pašće upravo u momentu, kad će imati toliku masu, da će sila kojom je privlači Zemlja (ona je razmjerna s masom!) nadvladati napetost površine vode. Iz rečenoga se jasno razbira, da je volum kapljica neke tekućine na otvoru, koji je okrenut prema Zemlji upravo razmjeran s napetošću površine te tekućine. Što tekućina stvara veće kapljice u takvoj prilici, to ima veću napetost površine. Uzmemo li određen volum tekućine, na pr. 10 ccm, to će broj kapljica, koje zajedno imaju volum od 10 ccm biti mjera za relativno određenje napetosti površine. Na toj se osnovici i određuje napetost površine tekućina spravom, koja se zove s t a l a g m o m e t a r (vidi sliku!). Vodoravni dio aparata je kapilara. Stalagmometar ima zato takav oblik, da se, koliko se to može, ukloni i svede na što manju mjeru kinetska energija tekućine, koja ističe iz stalagmometra. U spravu usišemo tekućinu, kojoj mjerimo napetost površine, preko gornjega znaka, pa onda pustimo, da polako otiče. Kad dođe do gornjega znaka, počinjemo brojiti kapi i brojimo ih dok tekućina ne dođe do donjega znaka. Odredi li se tako kod iste temperature, koliko kapi u istom aparatu stvara čista destilovana voda, onda se može dobiti relativan omjeran broj, koji nam kaže, za koliko je napetost površine izvjesne tekućine veća ili manja od napetosti površine vode.



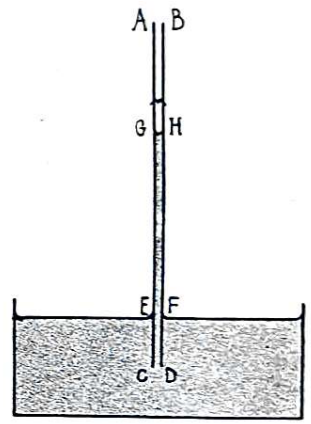
Slika 52. Stalagmometar.

Formula po kojoj se izračunava relativna napetost površine neke tekućine glasi:

$$\sigma = \frac{B_v}{B} \cdot D$$

Ovdje je σ napetost površine ispitivane tekućine, B_v je broj kapi čiste vode, B je broj kapi istraživane tekućine, a D je njena specifična težina.

No možemo odrediti i apsolutnu napetost izvjesne tekućine u centimetar-gram-sekundnim jedinicama (c-g-s). Dimenzije napetosti površine su din^1, cm^{-1} (din/cm). Za to je osobito podesna metoda, kod koje radimo t. zv. kapilarskom elevacijom tekućina, koje moče stijenke kapilare. Uronimo li naime kapilaru, t. j. cijev sa sitnim unutrašnjim premjerom, u neku tekućinu, koja joj potpuno moči stijenke, tad ćemo opaziti, da nivo tekućine u kapilari raste. Visina toga nivoa tekućine u kapilari nad tekućinom, u koju je kapilara uronjena upravo je razmjerna s napetošću površine te tekućine. Zbog toga naime, što tekućina moči stijenke kapilare razlila bi se ona u vrlo tanku sloju po unutrašnjosti kapilare. Time bi se povećala površina tekućine. Protiv toga povećanja površine utječe napetost površine tako, da siše vodu u kapilaru i time smanjuje površinu tekućine (vidi sliku!). Kad se tekućina ne bi u kapilari digla, bila bi tekućina u dodiru s uzduhom i u duljini od E do G, dotično od F do H. Ovako je ta površina redukovana na sitnu plohu GH. Jednako možemo razumjeti kapilarsku depresiju kod tekućina, koje ne moče stijenke kapilare. Kod njih je nivo tekućine u kapilari niži od nivoa spoljašnje tekućine (tako se vlada živa!) Kod tih se naime tekućina između tekućine i stijenke kapilare nalazi uzak sloj uzduha. Tekućine su duž kapilare u dodiru s uzduhom. Kada se nivo tekućine snizi, smanji se i veličina površine, koja je u doticaju s uzduhom.



Slika 53. Kapilarska elevacija tekućina.

Ako je dakle kod tekućine, koja moči stijenke kapilare polumjer (radius) kapilare r, i ako se tekućina digne u njoj do visine h, tada je smanjenje površine jednako $2\,r\pi h$. To je naime oplošje valjka polumjera r i visine h. Dobivena radnja razmjerna je s tom površinom i s napetosti površine (σ). Prema tome je dobivena radnja:

$$R = 2\,r\pi h \,.\, \sigma$$

Ta radnja treba da bude jednaka radnji, koja je potrebna, da se voda u kapilari digne u visinu *h*. Masa te vode jednaka je njenom volumu pomnoženom sa specifičnom težinom. Radnja je sila (izražena masom) × put. Prema tome je ta radnja jednaka:

$$R_1 = r^2\pi h \,.\, D \,.\, h$$

Ovdje je D specifična težina mjerene tekućine.

Kad se nivo tekućine u kapilari smiri, onda su te dvije radnje jednake:

$$2\ r\pi h \,.\, \sigma = r^2\pi h \,.\, D \,.\, h$$

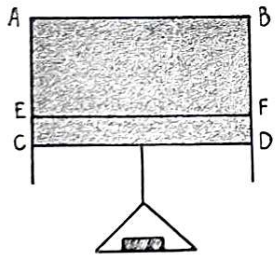
Iz toga izlazi da je:

$$\sigma = \frac{rhD}{2}$$

Tako se može izračunati napetost površine u apsolutnim c-g-s jedinicama. Kako se iz te metode za određenje napetosti površine razbira, napetost površine je sila, koja stoji u ravnoteži sa silom, kojom stupac tekućine u kapilari radi sile teže tlači na tekućinu u spoljašnojoj posudi.

To se još ljepše razbira iz ovoga razmatranja:

U kvadratan okvir od žice sa stranicom od 1 cm, kod kojega je donja stranica C—D pomična i na njoj visi zdjelica za utege, napnemo vrlo tanak sloj vode. (U praksi se ovaj pokušaj ne može lako provesti s vodom. Sa sapunicom bi se vršilo lakše, ali je onda stvar komplikovanija. Osim toga zamišljamo kod toga pokušaja, da pomična stranica C—D i zdjelica nemaju težine.) Poradi napetosti površine privući će tanka lamelica vode pomičnu stranicu C—D prema gore t. j. površina će se lamele zbog napetosti površine smanjiti (vidi sliku!). Želimo li to spriječiti, hoćemo li naime, da nam pomična stranica C—D ostane na miru, t. j. da se ne smanji veličina površine, to ćemo razbrati,



Slika 54. Lamelica vode svojom napetošću površine diže uteg.

da će trebati staviti na zdjelicu uteg od 148 mg. Prema tome sila od 148 mg jeste u ravnoteži s napetošću površine lamele duž jednoga centimetra. Tanak sloj vode u okviru (vodena lamela!) ima dvije površine: prednju i stražnju, i svaka od njih utječe na duljinu okvira od jednog cm polovinom stavljene sile, t. j. silom od 74 mg na cm. Želimo li tu silu od 74 mg na cm (ili od 0,74 g/cm) iskazati u c-g-s sistemu, u din/cm, to ćemo dobiti 73 din/cm. Apsolutna vrijednost napetosti površine jeste za sasvim čistu vodu (što je vrlo znatno, kako ćemo malo poslije razbrati!) 73 din/cm.

U idućoj tabeli navešćemo napetosti površine nekih čistih tekućina prema uzduhu:

Voda	73
Živa	436
Benzol	28,8
Etilni alkohol	22
Etar	16,5
Glicerin	65
Octena kiselina	23,5
Kloroform	26
Maslinovo ulje	32,7

Obrazloživši tako pojam napetosti površine kod čistih tekućina, prijeći ćemo na pojave, koje su u vezi s napetošću površine otopina. Rekli smo, da je kod čistih tekućina napetost površine fizička konstanta, i da se prema tome ne mijenja. No odredimo li napetost površine čitavoga niza otopina različnih tvari kod različnih koncentracija, opazićemo, da ih možemo razvrstati uglavnom u dvije skupine:

1. u otopine, koje već kod malih koncentracija znatno snizuju napetost površine otapala i

2. u otopine, kod kojih se napetost površine tek neznatno razlikuje od napetosti površine čista otapala. Obično je kod takvih otopina napetost površine nešto veća od napetosti površine čista otapala.

Otopine navedene pod 1. zovemo kapilarski aktivnim otopinama, a otopine navedene pod 2. kapilarski su neaktivne. Kapilarski su aktivne uglavnom otopine organskih tvari u organskim otapalima i u vodi, a kapilarski su neaktivne uglavnom otopine anorganskih soli u vodi.

Kod kapilarski neaktivnih vodenih otopina anorganskih soli, koje se u tim otopinama velikim dijelom disociraju u ionte, opazićemo vrlo zanimljivu i znatnu (osobito fiziološki!) pravilnost. Načinimo li naime ekvimolekulske otopine litijeva, natrijeva i kalijeva klorida, t. j. takve otopine, koje u litri imaju otopljen jednak broj molekula, opazićemo, da će otopina litijeva klorida većma povećati napetost površine čiste vode od natrijeva klorida, a ta opet jače od kalijeva klorida. Kako su to soli s istim aniontom, i kako u njihovim otopinama ima jednak broj molekula (dotično, bolje rekavši, približno jednak broj ionata!) to je jasno, da je spomenuto svojstvo litijeva, natrijeva i kalijeva klorida takvo, da u redu

$$Li > Na > K$$

utječe na povećanje napetosti površine vode, i da je vezano za navedene ionte. Pomenuti se red zove liotropski red kationata, i s njim ćemo se još češće sastati. Interesantno je, da je red tih elemenata u liotropskom redu jednak redu, koji te elemente zapada u Mendelejevljevu periodskom sistemu. Uzmemo li obrnuto, otopine s ekvimolekulskim koncentracijama natrijeva sulfata, natrijeva klorida, natrijeva bromida, natrijeva jodida, natrijeva rodanida, to ćemo opet vidjeti, da ćemo dobiti ovaj liotropski red anionata:

$$SO_4 > Cl > Br > J,\ CNS$$

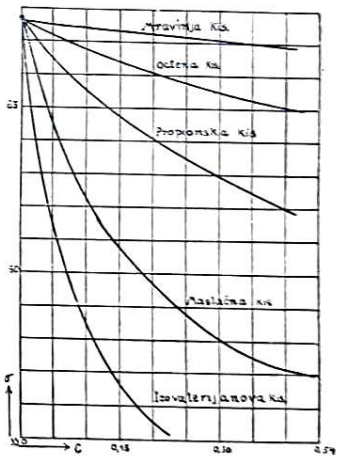
To znači, da sulfat većma povisuje napetost površine od klorida, ovaj opet jače negoli bromid, bromid jače od jodida itd.

Već je pomenuto, da kapilarski aktivne tvari redovno već u malim koncentracijama znatno snizuju napetost površine otapala. Kod tih se otopina javlja zanimljiva pravilnost,

koja se po istraživaču tih pojava, J. Traubeu, zove Traubeovo pravilo. Odredimo li naime napetost površine ekvimolekulskih otopina organskih tvari, koje pripadaju u isti homologni red, vidjećemo, da će sniženje napetosti površine otapala biti to veće, što veći broj ugljikovih atoma ima dotična otopljena tvar. Po Traubeu se kod homologa sniženje napetosti površine kod ekvimolekulskih koncentracija odnosi kao $1 : 3 : 3^2 : 3^3$ itd. Prema tome će jednako sniženje napetosti površine otapala u homolognom redu biti izazvano koncentracijama, koje stoje u odnosu $1 : 1/3 : 1/3^2 : 1/3^3$ itd., kako se to lijepo razbira iz ove tabele:

		Visina stupca u kapilari kod 18° C
Metilacetat	1-norm.	58,1 mm
Etilacetat	$^1/_3$ „	58,0 „
Propilacetat	$^1/_9$ „	57,7 „
i-butilacetat	$^1/_{27}$ „	58,8 „
i-amilacetat	$^1/_{81}$ „	59,9 „

Naša slika prikazuje nam grafički Traubeov red za otopine mravinje, octene, propionske, maslačne i izovalerijanove kiseline.



Slika 55. Traubeov red za homologni niz masnih kiselina.

W. Gibbs, znameniti američki istraživač u području ravnoteže u fizičko kemijskim sistemima, postavio je na osnovi termodinamskih zasada ovaj teorem o napetosti površine otopina:

Snizuje li otopljena tvar napetost površine otapala, onda će njena koncentracija u sloju površine biti veća od koncentracije u unutrašnjosti otopine, a ako otopljena tvar povisuje napetost površine otapala, onda će njena koncentracija u sloju

površine biti manja od koncentracije ostale tekućine.

Naprijed smo pomenuli, da je kod čistih tekućina u osnovnoj jednadžbi

$$\omega = \sigma \cdot P$$

σ nepromjenljiva fizička konstanta. No drukčije je kod otopina! Kod otopina je σ zavisan od koncentracije otopljene tvari u sloju površine. Pomenuli smo, da slobodna energija površine stremi prema minimumu. Kod otopina ta će tendencija doći do izjave i tako, da će se koncentracija otopljene tvari u sloju površine povećati (a u ostaloj tekućini smanjiti!), ako otopljena tvar snizuje napetost površine otapala, jer će se tako smanjiti i slobodna energija površine. Naprotiv će se koncentracija otopljene tvari u sloju površine smanjiti (a u ostaloj tekućini povećati!), ako otopljena tvar povisuje napetost površine otapala, jer će se i opet time smanjiti slobodna energija površine. Ovaj je Gibbsov teorem jedna od najznatnijih zasada teorijske koloidske kemije. Ona se često naziva i kapilarska kemija.

U idućoj tabeli navešćemo napetosti površine od nekoliko fiziološki znatnih tekućina, t. j. vodenih otopina i molekulski, ionski i koloidski otopljenih tvari:

Tekućina:	din/cm
voda	73
serum	64
Liquor cerebrospinalis	70
limfa	64
mlijeko	49
žuč	48
normalna mokraća	ca. 66
mokraća kod žutice	55

Mi smo dosada govorili o pojavama na granici: otopina — plin (uzduh). Analogne se pojave zapažaju i kod svih heterogenih sistema, t. j. sistema:

tekućina—plin
tekućina—tekućina
kruto tijelo—plin
kruto tijelo—tekućina
kruto tijelo—kruto tijelo

Heterogeni sistem tekućina—tekućina dobiva se, kad se dotiču dvije tekućine, koje se ne miješaju, na pr. voda—benzol, ili voda—maslinovo ulje. Ovdje vrijedi također Gibbsov teorem, i ovdje se sastajemo s kapilarski aktivnim i kapilarski neaktivnim tvarima i s Traubeovim pravilom. Mućkamo li prema tome vodenu otopinu kakve kapilarski aktivne tvari, koja se ne otapa u benzinu, s benzinom (na pr. želatinu!), to ćemo opaziti, da će se na granici voda—benzin izlučiti fina kožica dotične tvari. Naročito je znatno i vrlo se dobro može razbrati to sakupljanje otopljene tvari na granici heterogenih sistema: kruto tijelo—plin i kruto tijelo—otopina. U tim se slučajevima ta pojava zove zasebnim imenom adsorpcija.

3. ADSORPCIJA. Pojavu adsorpcije razmotrićemo na nekoliko primjera.

Mućkamo li nešto finoga, poroznog, krvnog uglja, koji je osobito podesan za adsorpciju, s vodenom otopinom acetona ili s otopinom fenola u benzolu, pa te smjese zatim filtrujemo, opazićemo, da je sada koncentracija pomenutih tvari u filtratima znatno slabija. U tim se primjerima uspostavlja ravnoteža u tom smislu, da će prema koncentraciji tvari u otopini i prema količini uzetoga uglja biti adsorbovano više ili manje tvari.

Kod tih nam se pokušaja namiće sličnost s pojavama, koje se pokazuju, kad mućkamo dva otapala, koja se ne miješaju, s istom otopljenom tvari. U tom se naime slučaju otopljena tvar podijeli na obje otopine. Među koncentracijama tih otopina iza mućkanja pokazuje se pravilnost, koja se iskazuje Nernstovim stavkom podjeljenja. U formuli se on iskazuje:

$$\frac{c_1^n}{c_2} = K$$

Ovdje su c_1 i c_2 koncentracije tvari nakon mućkanja u objema otopinama, n je broj, koji kaže, za koliko je molekulska težina tvari u jednom otapalu veća od molekulske težine tvari u drugom otapalu, a K je konstanta. Taj eksponenat n jeste redovno 1, ali ima slučajeva, gdje se jedna tvar u jednom otapalu topi prostom molekulom, a u drugom se asociraju po dvije i tri proste molekule u jednu veću molekulu.

Kao što se dakle kod otopina, koje se ne miješaju, ako sadržavaju istu otopljenu tvar, uspostavlja ravnoteža, tako se i u sistemu kruto tijelo—tekućina (u našem slučaju na pr. krvni ugalj—vodena otopina acetona) uspostavlja ravnoteža. Formula, kojom se prikazuje zakonitost u takvu slučaju nije tako prosta kao stavak o podjeljenju, a nema ni teorijske osnovice, već je nađena iskustvom. Po poznatom njemačkom istraživaču takvih pojava, H. F r e u n d l i c h u, zove se Freundlichova adsorpciona izoterma. Izoterma se zove zato, jer se kod tih pokušaja radi uvijek kod iste temperature. Kad bismo mijenjali temperaturu, onda se adsorpcija ne bi mogla prikazati pomenutom formulom.

Želimo li pobliže upoznati prirodu adsorpcije, to je potrebno, da kvantitativno slijedimo njen tijek. To znači, mi ćemo na pr. u čitavom nizu pokušaja uzeti različite koncentracije octene i propionske kiseline, pa ćemo ih mućkati s ugljem. Opazićemo, da će adsorbovana količina tvari x od količine adsorbensa (uglja) m biti jednaka koncentraciji neadsorbovane tvari c (c je dakle koncentracija tvari u otopini nakon mućkanja s ugljem!) pomnoženoj s konstantom K i potenciranoj s $\frac{1}{n}$. U formuli se dakle to prikazuje ovako:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

$\frac{1}{n}$ ima obično vrijednost između 0,2 do 0,7. Grafički tijek adsorpcione izoterme prikazuje nam naša slika.

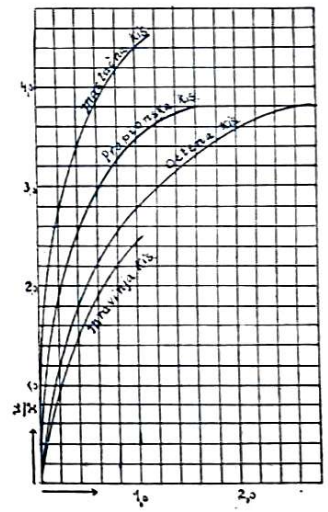
Logaritmujemo li prednju jednadžbu, to ćemo dobiti adsorpcionu izotermu u ovom obliku:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} . \log c$$

Kako se razbira, to je j e d n a d ž b a p r a v c a. Kod našega pomenutog pokušaja s vodenim otopinama octene i propionske kiseline dobili bismo ove vrijednosti za c i za $\frac{x}{m}$:

Octena kiselina		Propionska kiselina	
$c\left(\frac{\text{milimoli}}{\text{ccm}}\right)$	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{milimoli}}{\text{g ugljа}}\right)$	$c\left(\frac{\text{milimoli}}{\text{ccm}}\right)$	$\frac{x}{m}\left(\frac{\text{milimoli}}{\text{g ugljа}}\right)$
0,0181	0,467	0,0201	0,785
0,0616	0,801	0,0516	1,22
0,2677	1,55	0,2466	2,11
0,8817	2,48	0,6707	2,94
2,785	3,76	1,580	3,78

Naša nam slika prikazuje grafički adsorpcionu izotermu za mravinju, octenu, propionsku i maslačnu kiselinu. Razbira se, da i ovdje vrijedi T r a u b e o v o pravilo: Ista količina adsorbensa adsorbuje najmanje mravinje kiseline, više octene, još više propionske, a najviše maslačne kiseline. Osim toga vidimo iz slike, da je adsorpcija iz razrijeđenih otopina razmjerno (u % adsorbovane tvari) mnogo veća, negoli iz koncentrovanijih otopina.



Slika 56. Adsorpciona izoterma. (Ordinata je $\frac{x}{m}$, apscisa je c.)

Još ćemo razmotriti fiziološki vrlo znatnu pojavu adsorpcije iz otopine s više otopljenih tvari. Općenito se može kazati, da će se uspostaviti ravnoteža u tom smislu, da će od nekih tvari biti adsorbovano više, iako se nalaze u manjim koncentracijama u otopini. To zavisi od prirode otopljene tvari i od prirode adsorbensa. U adsorpcionoj izotermi konstante K i $\frac{1}{n}$ su

onaj faktor, koji je za svaku tvar različit. Navešćemo jedan primjer, gdje će se jasno vidjeti, kako jedna tvar može istisnuti drugu tvar sa površine adsorbensa.

Otopini, koja ima 9 g glukoze u litri, oduzećemo mućkanjem s ugljem 4 g po litri. Dodamo li sada, kada se uspostavila adsorpciona ravnoteža toliko izobutiluretana, da otopina bude s obzirom na izobutiluretan 0,07 molska, tada ćemo opaziti, da će sada ugalj adsorbovati samo 0,2 g glukoze po litri. Ta se vrsta adsorpcije zove a d s o r p c i j a i s t i s k i v a n j a.

Adsorpcija je reverzibilski proces. To znači ovo:

Uzmemo li u jednom slučaju 10 ccm 5% otopine acetona u vodi, pa je mućkamo s jednim gramom uglja, a u drugom slučaju uzmemo 5 ccm 10% otopine acetona u vodi, pa je promućkamo s jednim gramom uglja i nakon toga razrijedimo s jednakom količinom vode vidjećemo, da će sada koncentracija neadsorbovanoga acetona u oba slučaja biti jednaka. Razbira se, da je svejedno, kako dolazimo do određene koncentracije u našem sistemu.

Ovdje smo opisali adsorpciju kod neelektrolita. Adsorpcija elektrolita je u vezi s vrlo znatnim električnim pojavama kod koloida, pa ćemo je opisati poslije.

4. PODJELA KOLOIDA. Po svojim se općenitim svojstvima mogu koloidi podijeliti u dvije velike skupine. U jednu će skupinu pripadati takvi koloidi, koji s otapalom (disperznim sredstvom), pokazuju razmjerno veliku afinitetu u tome smislu, da pojedine čestice takvoga koloida sadržavaju razmjerno veliku količinu otapala, pa prema tome od toga svojstva tih koloida zavise i mnoga druga njihova svojstva. U prvom redu zbog razmjerno velikih čestica pokazuju velik viskozitet, t. j. one teku kroz istu usku kapilaru razmjerno mnogo dulje negoli čisto otapalo. Osim toga je lom svijetla kod tih otopina skoro jednak kao i lom svijetla otapala. Tu skupinu koloida nazivamo h i d r o f i l s k i m k o l o i d i m a, ako je disperzno sredstvo voda, a općenitije l i o f i l s k i m k o l o i d i m a, ako se radi o bilo kojem disperznom sredstvu. Hidrofilski su koloidi uglavnom stabilni prema elektrolitima.

U drugu skupinu koloida pripadaju takvi koloidi, kod kojih se viskozitet ne razlikuje mnogo od viskoziteta čistoga disperznog sredstva; oni koagulišu s malim količinama elektrolita, talože se, t. j. prelaze iz koloidske otopine u talog, stvaraju gel (riječ »gel« uzeta je po prvom slogu riječi gelatinovati, jer je ta pojava prva opisana detaljnije kod želatine!). Ti koloidi ne pokazuju veću srodnost prema otapalu, u kojem su dispergovani. Lom je svjetlosti u tim otopinama različit od loma svjetlosti čistoga otapala. Ta se vrsta koloida zove h i d r o f o p s k i k o l o i d i, ako se radi o vodi kao disperznom sredstvu, ili općenitije l i o f o p s k i k o l o i d i, radi li se o bilo kojem disperznom sredstvu.

Mnogi su istraživači na polju koloidske kemije te dvije skupine nazvali drukčijim imenima. Tako Z s i g m o n d y, Nobelovom nagradom nagrađeni osnivač ultramikroskopije, naziva hidrofilske koloide, r e s o l u p s k i m koloidima, a hidrofopske koloide, i r e s o l u p s k i m koloidima. Taj se naziv svodi na vrlo znatno svojstvo koloida, da se opreznim isparivanjem otapala kod resolupskih koloida dobiveni suhi ostatak može ponovo otopiti u otapalu, iz kojega je dobiven, a kod iresolupskih koloida se taj ostatak dalje ne otapa. Liofilski su koloidi uglavnom resolupski, a liofopski uglavnom su iresolupski koloidi.

Wolfgang O s t w a l d dijeli koloide na e m u l z i j s k e koloide i na s u s p e n z i j s k e koloide (von W e i m a r n, v a n K r u y t analogno na suspenzoide i emulzoide!). Naziv potječe otuda, što zamišljamo, da se kod emulzoida radi o tekućini kao disperznoj fazi, a kod suspenzoida o krutoj tvari kao disperznoj fazi. Pojam emulzijskih koloida poklapa se uglavnom s pojmom liofilskih koloida, a pojam suspenzijskih koloida poklapa se uglavnom s pojmom liofopskih koloida. Napokon mogu se koloidi podijeliti u reverzibilske i ireverzibilske koloide, a tim se želi kazati, da se r e v e r z i b i l s k i koloidi, kad se talože elektrolitima, ponovo otapaju u čistu disperznom sredstvu, dok se i r e v e r z i b i l s k i koloidi u toj prilici ne otapaju ponovo.

Naziv liofilski i liofopski koloidi potječe od H. F r e u n d l i c h a i mi ćemo se uglavnom držati toga naziva.

Imamo li pred sobom kakvu otopinu, pa se želimo uvjeriti, da li je ta otopina koloidska otopina, i u koju skupinu koloida pripada, tada ćemo uglavnom izvesti ove reakcije:

1. Pogledaćemo, da li ta otopina pokazuje t. zv. Tyndallov fenomen. Pustimo li naime kroz našu otopinu koncentričan svezak (snop) zraka, bilo sunčanih, bilo električne lučne lampe, to ćemo opaziti (u mračnoj sobi!), gledamo li sa strane našu otopinu, t. j. okomito na smjer širenja zraka, da će inače bistra otopina reflektovati svijetlo i pričinjati se mutna. Pustimo li reflektovano svijetlo kroz leće analizatora, vidjećemo, da je svijetlo polarizovano. Kod bezbojnih otopina Tyndallov je fenomen slabo modrikast. Sve koloidske otopine pokazuju ga i on je jedan od najznatnijih analitskih sredstava, da se ustanovi, da li je neka otopina koloidska. (Također neke kristaloidske otopine pokazuju slabo Tyndallov fenomen!)

2. Mućkamo li nešto naše otopine barijevim sulfatom, to ćemo opaziti, da će se koloidski otopljena tvar skoro sasvim adsorbovati. Tu je reakciju uveo Vanino, a osobito je podesna za obojane koloidske otopine, jer su iza mućkanja bezbojne.

3. Dijalizujemo li koloidsku otopinu kroz pergamentsku membranu, to ćemo opaziti, kako je u uvodu spomenuto, da koloidske otopine ne prelaze kroz pergamentske membrane.

4. Taloži li se otopina iole znatnijim dodatkom elektrolita (a to gledamo redovno nakon 24 sata), onda je liofopskoga karaktera. Ne taloži li se, onda je liofilska otopina.

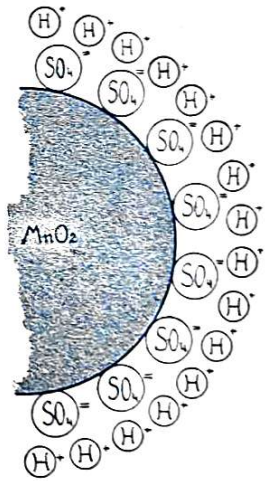
Osim pomenutih reakcija možemo odrediti još karakter naše otopine određenjem viskoziteta, električnog vođenja, vladanjem kod kuhanja (kuhanjem se koloidi često talože!), vladanjem kod smrzavanja otopine. Skoro svi se koloidi, kad se nastali led rastopi, ne otapaju ponovo.

Predstavnici liofopskih koloida jesu koloidske vodene otopine metala, vodene otopine metalnih sulfida, otopine nekih boja i otopine mnogih metalnih hidroksida.

Hidrofilskim koloidima pripadaju u prvom redu, kao najznatniji njihov predstavnik, koloidske otopine bjelančevina. Osim toga su koloidske liofilske prirode vodene otopine polisaharida, skroba i agar-agara.

5. KOLOIDSKA SVOJSTVA BJELANČEVINA. Prelazeći na opisivanje fizičko kemijskih koloidskih svojstava bjelančevina u prvom ćemo redu spomenuti pojavu adsorpcije elektrolita. S tom pojavom u vezi je bjelančevina s mnogo vrlo znatnih i fizičko kemijskih i fizioloških svojstava.

Van Bemmelen izveo je ovaj pokušaj: Iz kalijeva manganata obrađivanjem sumpornom kiselinom priredio je manganov dioksid (MnO_2). On je adsorbovao izvjesnu količinu sumporne kiseline. Kad je taj suri prašak (MnO_2) bio razmućen u čistoj destilovanoj vodi, onda je ona pokazivala koncentraciju vodikovih ionata (p_H) u blizini neutralne tačke. No ako je mjesto čiste vode uzeo vodenu otopinu kalijeva klorida, koja reaguje neutralno, onda je tekućina pokazala jasnu kiselu reakciju (t. j. p_H je bio mnogo manji). Ovdje se radi o t. zv. zamjeničnoj adsorpciji elektrolita: MnO_2 adsorbuje kalijev ion, a otpušta ekvivalentnu količinu vodikova ionta. Kako treba da sebi predočimo adsorpciju sumporne kiseline na manganov dioksid, prikazuje nam zorno naša slika. Oko sitne čestice manganova dioksida savio se vanredno tanak sloj sumporne kiseline. Taj adsorbovani sloj ima debljinu jedne molekule H_2SO_4 i orijentisan je tako, da se bliže manganovu dioksidu nalazi sulfat-ion, a malo dalje vodikov ion. Zato se takav sloj zove dvostruki sloj. Zamjenična adsorpcija ionata zove se i polarska adsorpcija, a adsorpcija neelektrolita zove se apolarska adsorpcija (aceton na ugalj!).



Slika 57. Adsorpcija sumporne kiseline na manganov dioksid.

Stvaranje dvostrukoga sloja zamišljamo uopće na granici dviju faza (i makro- i mikroheterogenih sistema). Već je odavno Helmholtz ustanovio teoriju, da se na granicama

dviju faza stvaraju potencijalne diferencije. Langmuir i Harkins nezavisno su jedan od drugoga dokazali opstojanje dvostrukog sloja na granici tekućina—tekućina. Langmuirova se teorija osniva na ovom pokušaju:

U četvorouglatu plitku posudu, kojoj smo vrlo dobro oprali stijenke, stavimo vrlo čistu destilovanu vodu. Hartijom prijeđemo preko površine vode, pa tako odstranimo i posljednju nečistoću. Sad na tu površinu kapnemo sićušnu kapljicu vrlo razrijeđene otopine trioleina u benzolu. (Odredimo vaganjem težinu te kapljice, a znamo i koncentraciju trioleina u benzolu, pa prema tome znamo i količinu trioleina, koju smo stavili na površinu vode.) Tracima hartije ograničimo površinu, kojom se ulje razlilo po vodi (benzol će se naime brzo ispariti!). Odredimo li sada veličinu te površine i izračunamo li poznatom nam molekulskom težinom trioleina, a spomoću poznate težine sloja trioleina na vodi i Avogadrovim brojem površinu, koju zauzima jedna molekula trioleina, to ćemo moći odrediti i debljinu uljena sloja. Ta se debljina uljena sloja pokazala kao debljina od 1 milimikrona. Tako debela može da bude samo debljina jedne jedine molekule trioleina. Poređivanjem veličine površine, što je u sličnim prilikama stvaraju slojevi palmitinske, stearinske i cerotinske kiseline zaključujemo, da su molekule u tom jednom molekulskom sloju orijentisane tako, da je njihova hidrofilska skupina, t. j. COOH-skupina, orijentisana prema vodi, a njihova hidrofopska CH_3-skupina na drugom kraju molekule, da je orijentisana prema uzduhu, dakle da stoji na protivnoj strani. To treba uzeti za sve molekule i tako možemo stvoriti sliku o stvaranju dvostrukoga sloja na granicama dviju faza i s tim u vezi o električnim potencijalima, koji se prema Helmholtzovoj teoriji stvaraju na granici dviju faza.

U vezi su s Helmholtzovom teorijom i t. zv. kapilarsko električne pojave, koje nastaju u heterogenim sistemima, a njihovo se nastajanje objašnjava egzistencijom dvostrukoga sloja na granici dviju faza.

Kapilarsko električne pojave razlikuju se od galvanskih električnih pojava, koje se opažaju u sistemima: metal—otopina soli toga metala i drugi metal—otopina soli drugoga metala.

Kapilarsko električne pojave možemo uglavnom razvrstati u četiri skupine:

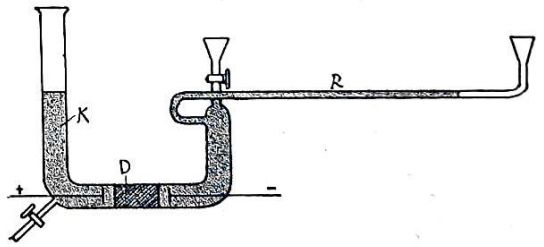
1. Elektroendosmoza. Ta pojava nastaje, kad se zbog elektromotorne sile (razlike potencijala), koja se sistemu dovodi spolja, tekućina giba mimo mirne stijenke.

2. Kataforeza nastaje, kad se zbog elektromotorne sile, koja se sistemu dovodi spolja, gibaju čestice disperzne faze (t. j. čestice koloidski otopljene tvari) mimo mirne tekućine.

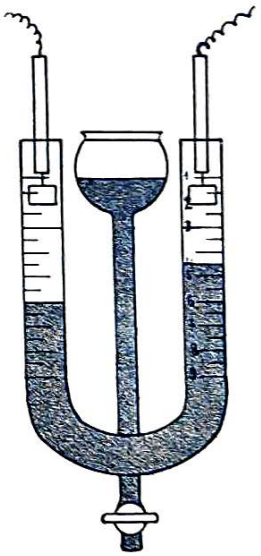
3. Potencijal strujanja nastaje, kad se zbog spoljašnjega pritiska tekućina giba mimo mirne stijenke. To gibanje uzrok je elektromotornoj sili, koja nastaje u sistemu.

4. Potencijal koji nastaje zbog gibanih čestica prema mirnoj tekućini. Ta je pojava obrnuta od kataforeze. Tu čestice, koje se gibaju u mirnoj tekućini, uzrokuju elektromotornu silu u tom sistemu.

Elektroendosmoza jeste pojava, koju možemo izazvati ovim pokušajem: U posudu, koju nam pokazuje naša slika, stavimo u sredinu (na slici D!) galertu od želatine. Desno i lijevo od toga je čista voda. U vodi su i elektrode. Ako dakle kroz sistem pustimo električnu struju, t. j. ako na elektrodama vlada razlika potencijala, onda ćemo vidjeti, da će nivo tekućine rasti u cijevi R. Formalno je ta pojava slična pojavi osmoze, ali nije s njom ni u kakvoj teorijskoj vezi.

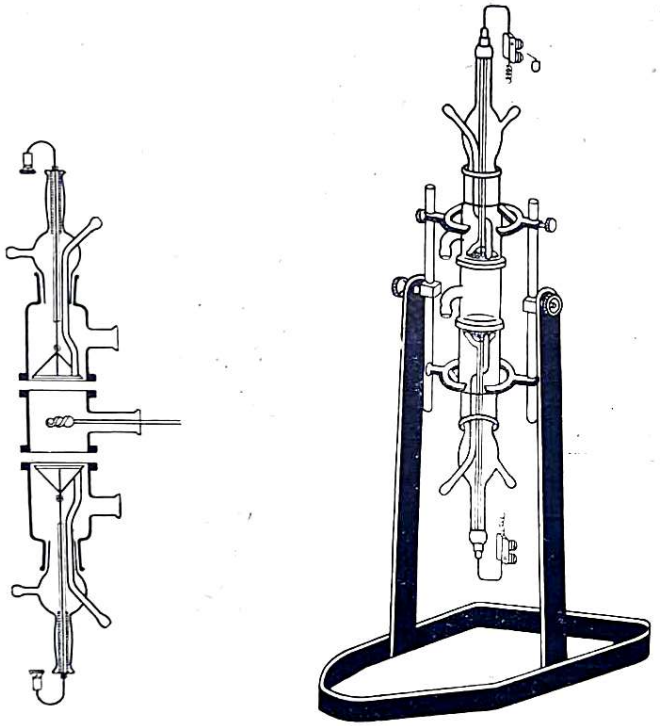


Slika 58. Aparat za mjerenje elektroendosmoze.



Slika 59. Aparat za mjerenje kataforeze.

Kataforeza je pojava, koja ima i praktično značenje, jer se njome može tačno utvrditi električni naboj koje koloidske otopine. Na našoj slici vidimo cijev u obliku slova U. Stavićemo do znaka 6 u nju koloidsku otopinu, na pr. koloidsku otopinu željeznoga hidroksida. Sad ćemo nad tu tekućinu staviti čistu destilovanu vodu, kojoj možemo dodati u minimalnoj količini kakav elektrolit. Pustimo li sada kroz tekućinu električnu struju od 110 Volta iz baterije galvanskih članaka, opazićemo, da će se crveno obojana koloidska otopina micati prema negativnom polu, prema katodi, t. j. nivo će crvene tekućine koloidske otopine, rasti u kraku, u koji je uronjena katoda, a padaće u kraku, u koji je uronjena anoda. Iz toga razbiramo, da je naš koloid nabijen pozitivnom elektricitetom. Privlači ga negativna elektroda.



Slika 60. Aparat za elektrodijalizu od Paulija. Pergamentske membrane spojene su s elektrodama. Zbog električnog potencijala putuju ionti brže kroz membrane, jer ih elektrode privlače, pa se dijaliza vrši mnogo brže.

Potencijal strujanja nastaje, kako je spomenuto, kad se tekućina natiskava kroz mirnu kapilaru. Kod jednoga takvog pokušaja opazićemo, da će elektromotorna sila, koja će u tom slučaju nastati, biti drukčija kod čiste vode, negoli kod otopina elektrolita. Minimalne količine elektrolita povećavaju pomenutu elektromotornu silu do izvjesnoga maksimuma, a ona daljim dodatkom elektrolita pada.

Potencijal, koji nastaje zbog gibanih čestica u mirnoj tekućini, nema znatnije teorijske vrijednosti.

Ovdje navedene pojave nazivaju se i elektrokinetskim procesima.

U pojavi adsorpcije elektrolita na pojedine koloidske čestice u koloidskim otopinama ima se tražiti razlog električnom naboju koloidskih čestica i s tim u vezi razlog njihovoj stabilnosti. Adsorbovani elektrolit podjeljuje električni naboj pojedinoj čestici, i to, ako se adsorbuje kation, onda je koloid pozitivno nabijen, a ako se adsorbuje anion, onda je koloid negativno nabijen. Jednako nabijene čestice se odbijaju, i to ih priječi, da ne narastu do tako velikih čestica, da bi se počele taložiti! Kako smo ranije razložili, kod heterogenih sistema, površina na granici dviju faza stremi prema minimumu. U koloidskim se otopinama ta tendencija svodi na to, da se manje čestice sjedinjuju u veće, a time se i dovodi koloidska otopina do taloženja, do koagulacije. Protivno od napetosti površine utječe električni naboj čestica! Iz toga odmah razbiramo, da će stabilnost koloidskih otopina biti znatno smanjena i da će one najlakše koagulisati, oduzmemo li im električni naboj.

Da koloidske čestice zaista imaju električni naboj, pokazuje nam egzaktno kataforeza, t. j. koloidske su otopine vodiči drugoga reda, one provode električnu struju.

U vezi s električnim pojavama koloidskih čestica treba spomenuti vrlo znatno i nama poznato svojstvo bjelančevina, po kojem se naime one u vodenim otopinama vladaju kao amfoliti. One mogu da stvaraju soli i s bazama (u toj prilici imaju ulogu kiselinâ!) i s kiselinama (tada se vladaju

kao baze!). To njihovo svojstvo lako ćemo razumjeti. Bjelančevine naime imaju i jasno kiselu karboksilnu skupinu (—COOH) kao i bazičnu skupinu (NH_2 ili NH ili N). To njihovo svojstvo, naime da reaguju kao amfoliti, može se lijepo iskazati ovim dvjema jednadžbama, gdje kratica »Alb« znači bjelančevinu, albumin:

$$H.Alb.OH + HCl = HAlbCl + H_2O$$
$$H.Alb.OH + NaOH = NaAlbOH + H_2O$$

Bjelančevina dakle sa solnom kiselinom stvara albuminski klorid, a s lužinom natrijev albuminat. Razbira se, da može neutralizovati i kiselinu i lužinu. Albuminski klorid također kao i natrijev albuminat su koloidski elektroliti; oni se disociraju bilo na pozitivno nabijen albuminski kation i na klor anion, bilo na pozitivno nabijen kation $Na^{\cdot}$, i na negativno nabijen anion albuminat. U kiseloj ćemo otopini imati katione albumina, a u lužnatim otopinama albuminat-anionte. Pustimo li dakle kroz kiselu otopinu koje bjelančevine električnu struju od 110 Volta, to ćemo vidjeti, da će sada koloidske čestice te otopine putovati prema negativnom polu, prema katodi. Uzmemo li naprotiv lužnatu otopinu iste bjelančevine, to ćemo opaziti, da će sada čestice te otopine putovati prema pozitivnom polu, prema anodi. Koloidski ioni bjelančevina su u kiseloj otopini pozitivno nabijeni, a u lužnatoj su otopini negativno nabijeni.

U skoro neutralnoj otopini bjelančevine će biti bez naboja. Zato će u takvoj otopini i najlakše koagulisati. Tačka, u kojoj koloidske otopine ne pokazuju pojavu kataforeze (ili je pokazuju tek u najmanjem stupnju), zove se izoelektrična tačka. Izoelektrična se tačka ne nalazi u svim bjelančevinama kod jednake koncentracije vodikovih ionata i ona se ne poklapa potpuno s neutralnom reakcijom ($p_H = 7$, vidi treću knjigu Kemije!). Razlog toj pojavi lako ćemo razumjeti. Rekli smo, da se bjelančevine u vodenoj otopini vladaju kao amfoliti, t. j. one se i same dijelom disociraju stvarajući pozitivno nabijene H-ionte i negativno nabijene albuminat-

ionte, dotično pozitivno nabijene albuminske ionte, i negativno nabijene OH-ionte. Prema tome, da li je stupanj disocijacije u smjeru: neutralni albumin → $H^{\cdot}$ + albuminat-ion veći od stupnja disocijacije u smjeru: neutralni albumin → $OH^{\cdot}$ + albuminski ion, ili je od njega manji, imaćemo izoelektričnu tačku većma na strani kisele reakcije, dotično na strani lužnate reakcije. Bjelančevine pokazuju u izoelektričnoj tački minimum topljivosti.

Kod liofopskih koloida, kod suspenzoida, jeste vladanje njihovih otopina prema elektrolitima prostije, negoli kod liofilskih koloida, kod emulzoida, naročito kod bjelančevina, pa ćemo ga zato najprije i promotriti.

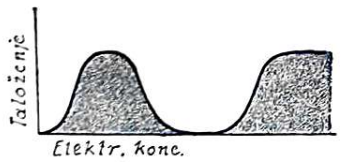
Kazali smo, da su liofopski koloidi labilni prema elektrolitima, pa da ih već male količine elektrolita talože, koagulišu. Kazali smo i to, da koloidske otopine svoju stabilnost zahvaljuju električnom naboju svojih čestica. Koagulišu li dakle već male količine elektrolita otopine liofopskih koloida, to razlog toj pojavi treba da tražimo u oduzimanju, u izbijanju električnoga naboja koloidskih čestica spomoću malih koncentracija elektrolita.

Iz fizike nam je poznata pojava Brownova gibanja, koje je otkrio botaničar Brown već 1827. god. To je gibanje sitnih suspendovanih čestica u nekoj otopini, a zamišljamo da nastaje iz istoga uzroka, kao i gibanje molekula u plinovima ili gibanje ionata i molekula u pravim otopinama, zbog toplinske energije, koja je pohranjena u sistemu. Primijenivši na pojavu Brownova gibanja zasade kinetske teorije plinova i računa vjerojatnosti postavili su Einstein i von Smoluchowski teoriju toga gibanja, koja se pokazala pravilna kod eksperimentskoga ispitivanja njenih konsekvencija od Svedberga i Perrina.

Kod surovih se suspenzija može to gibanje opaziti već u mikroskopu, kod koloidskih otopina opažamo ga u ultramikroskopu. Kod proučavanja toga gibanja u ultramikroskopu pokazalo se, da je intenzivnost Brownova gibanja zavisna od veličine suspendovanih čestica i o njihovu broju kao i o stabilnosti. Tako se može pojava koagulacije vrlo lijepo

i egzaktno promatrati u ultramikroskopu. Pojava se koagulacije može i makroskopski promatrati najzgodnije tako, da čitavu nizu otopina jednoga te istoga koloida dodajemo različite koncentracije elektrolita, pa nakon 24 sata promatramo kod kojih se koncentracija dodanoga elektrolita pokazalo potpuno taloženje, kod kojih se istaložio jedan dio, a koje su ostale nepromijenjene. Stavimo li na pr. u koloidsku otopinu zlata male količine koje aluminijeve soli u sve jačim koncentracijama, vidjećemo vrlo zanimljivu pojavu, da će sam zlatni koloid bez dodatka elektrolita ili dodatkom minimalne količine elektrolita putovati prema anodi (jer je negativno nabijen!), da će se kod veće koncentracije elektrolita odmah staložiti, a kod još veće, da će promijeniti naboj, da će sada putovati prema katodi i da neće odmah koagulisati. Ta se pojava naziva n e p r a v i l n i r e d, kako nam ga na pr. pokazuje ova tabela:

mg Al na litru:	Katafor. brzina *u* na Volt-sekundu:	Svojstva koloid. otopine:
0	330 (prema anodi)	Neograničeno vrijeme stabilan
0,19	171 „ „	Istaložio se poslije 4 sata
0,29	0	Odmah istaložen
0,38	17 (prema katodi)	Istaložio se poslije 4 sata
0,63	135	Iza 4 dana još se nije istaložio



Slika 61. Nepravilan red. Taloženje i mijenjanje naboja koloida spomoću različitih koncentracija elektrolita.

Nepravilan red možemo i slikovito prikazati, kako to vidimo na našoj slici.

Iz toga se primjera vrlo lijepo razbira i z o e l e k t r i č n a t a č k a zlatnoga koloida i njegova sposobnost, da s većim količinama elektrolita promijeni svoj naboj.

Uočimo li pobliže koncentracije elektrolita, koje su potrebne, da p o t p u n o koaguliše pojedini liofopski koloid, recimo upravo arsenov sulfid (za 2 sata), dobićemo ovu tabelu:

Jednovaljani kationti:

LiCl	58	HCl	31
NaCl	51	$\frac{1}{2}$ H_2SO_4	30
KCl	50	anilinklorid	2,5
KNO_3	50	morfinklorid	0,42
		novi fuksin	0,11

Dvovaljani kationti:

$MgCl_2$	0,72	$ZnCl_2$	0,69
$MgSO_4$	0,81	$UO_2(NO_3)_2$	0,64
$CaCl_2$	0,65	benzidinov nitrat	0,087
$SrCl_2$	0,63	kininov sulfat	0,24
$BaCl_2$	0,69		

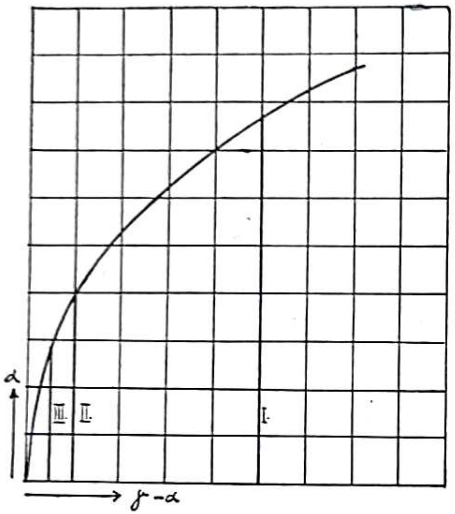
Trovaljani kationti:

$AlCl_3$	0,093
$Al(NO_3)_3$	0,095
$1/2\ Al_2(SO_4)_3$	0,096
$Ce(NO_3)_3$	0,080

Brojevi znače ovdje koncentraciju, i to označenu milimolima po litri (1 milimol je tisući dio jednoga mola). Razbiramo, da su koncentracije dvovaljanoga kationta, koje su potrebne da koagulišu arsenov sulfid, oko 80 puta manje od koncentracije jednovaljanih kationata, a da su koncentracije trovaljanih kationata oko 10 puta manje od koncentracije dvovaljanih.

Ovu naoko čudnovatu činjenicu objasnio je F r e u n d l i c h ovom teorijom: Pojavu taloženja nekoga koloida elektrolitima treba svesti na adsorpciju elektrolita u površini koloidske čestice. Prema tome će i ovdje vrijediti F r e u n d l i c h o v a adsorpciona izoterma. Kako smo već kazali, po toj je jednadžbi adsorpcija iz otopina s l a b e koncentracije razmjerno mnogo veća, nego iz otopina v e ć e koncentracije. Pogledamo li dakle, kako izvjesna koloidska otopina adsorbuje jednovaljane, dvo-

valjane i trovaljane ionte, vidjećemo (vidi sliku!), da je kod ekvimolekulskih koncentracija (ekvimolekulska koncentracija jednaka je molekulskoj koncentraciji nekoga ionta razdijeljenoj valencijom toga ionta!) koncentracija neadsorbovana dijela elektrolita oko 50 puta manja od koncentracije jednovaljanog ionta.



Slika 62. Adsorpciona izoterma za jedno-, dvo- i trovaljane ionte. Ordinata je adsorbovani, apscisa neadsorbovani dio ionata.

Iz navedenoga razbiramo, da pojavu koagulacije liofopskih koloidskih otopina treba svesti na adsorpciju dodanoga elektrolita. Organske se tvari redovno lakše adsorbuju od anorganskih. Zato organski ionti talože u manjim koncentracijama. Kod toga vrijedi ovo znatno pravilo:

Za koagulaciju pozitivno nabijenih koloida od utjecaja je anion elektrolita, a kation je uglavnom bez značenja, dok je za koagulaciju negativno nabijenih koloida od utjecaja kation dodanoga elektrolita, dok je anion bez značenja. To ćemo lako razumjeti: adsorbovani ion svojim nabojem neutralizuje, izbija električni naboj koloidskih čestica koloidske liofopske otopine pa ona zato koaguliše. Tako smo objasnili pojavu koagulacije spomoću elektrolita kod liofopskih koloida. Kod liofilskih koloida, kojima pripadaju, u prvom redu, bjelančevine, stvar je nešto zamršenija.

Rekli smo, da liofilski koloidi dolaze u bližu vezu s otapalom, s disperznim sredstvom. Materija, koja izgrađuje pojedinu česticu liofilskoga koloida, ne sastoji se samo iz materije same disperzne faze, nego se u njoj u većoj ili manjoj mjeri uvijek nalazi i materija disperznoga sredstva, otapala. Valja dakle zamišljati, da su pojedine koloidske čestice liofilskoga koloida ovijene slojem disperznoga sredstva. Takav

sloj priječi dispergovanim česticama, da se združuju u veće čestice, da narastu do dimenzija, kod kojih bi trebale da se talože. Prema tome kod liofilskih koloida, naročito kod bjelančevina, ima dva faktora, koji uvjetuju stabilnost njihovih otopina: o v o j disperznoga sredstva oko pojedine dispergovane čestice i e l e k t r i č n i n a b o j dispergovanih čestica. Ako dakle kojoj otopini bjelančevine oduzmemo dodatkom elektrolita električni naboj, ili je dovedemo u izoelektričnu tačku, to takve otopine često neće koagulisati, jer još uvijek imaju zaštitni ovoj vode, koji sprečava njihovu koagulaciju.

Želimo li dakle koagulisati bjelančevinu, treba da joj oduzmemo i električni naboj i zaštitni ovoj vode. Drugim riječima treba da je d e h i d r a t i z u j e m o. Dehidratizovati možemo, bilo organskim tekućinama, koje se lako i potpuno miješaju s vodom, na pr. običnim alkoholom ili acetonom, bilo elektrolitima u većim koncentracijama. Ionti su mnogih elektrolita u vodenim otopinama sami hidratizovani, pa prema tome oduzimaju hidratnu vodu koloidskim česticama.

Uočimo li pobliže molekulske koncentracije pojedinih ionata, koje su potrebne za koagulaciju bjelančevina, to ćemo za n e g a t i v n o nabijenu otopinu koje bjelančevine dobiti ovaj red kationata:

$$Li < Na < K < Rb < Cs < Mg$$

Prema tome, litij koaguliše bjelančevinu u manjim koncentracijama od natrija, taj od kalija itd. Sve smo te kationte dodali otopini bjelančevine kao soli iste kiseline, t. j. upotrebili smo soli sa zajedničkim aniontom (sulfatom).

Zanimljivo je, da će za elektropozitivnu otopinu bjelančevine (dakle za kiselu) vrijediti upravo obrnuti red:

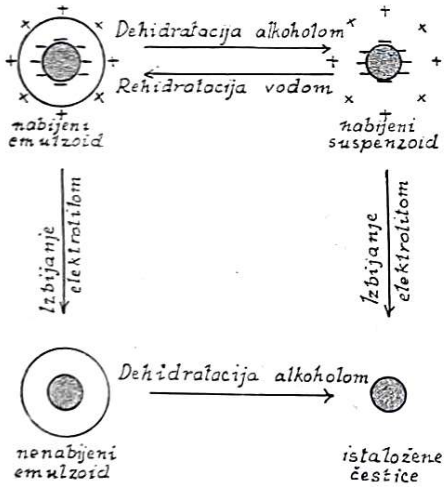
$$Cs < Rb < K < Na < Li$$

Imamo li obrnuto otopinu bjelančevine s p o z i t i v n i m nabojem, to ćemo vidjeti, da će je natrijeve soli u ovakvom redu koagulisati:

$$SO_4 < \text{citrat} \leq \text{tartarat} < \text{acetat} < Cl < Br < NO_3$$

Za koagulaciju iste otopine bjelančevine potrebno je uzeti natrijev sulfat u manjoj koncentraciji od natrijeva citrata, a njega opet manje od natrijeva tartarata itd. Zanimljivo je, da je navedeni red, liotropski red, s kojim smo se već sastali.

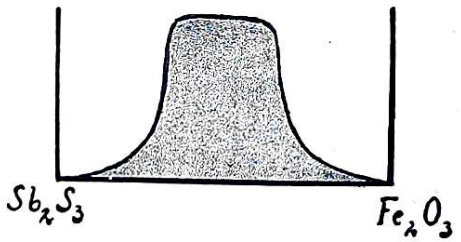
Većma shematski možemo mehanizam koagulacije bjelančevine prikazati i slikom (vidi sliku!). Dodamo li koloidskoj otopini bjelančevine manju količinu elektrolita, to će ona izgubiti svoj naboj, ali još neće koagulisati, jer ima zaštitni ovoj vode. Dodamo li sada takvoj otopini bez električnoga naboja alkohola, to će on dehidratizovati koloidske čestice, dobićemo čestice i bez naboja i bez zaštitnoga ovoja vode, pa će one koagulisati. Ako obrnuto nekoj otopini bjelančevine prije dodamo alkohola, to će se njene koloidske čestice doduše dehidratizovati, ali će ostati električno nabijene, pa neće koagulisati.



Slika 63. Kombinovana koagulacija bjelančevine alkoholom i elektrolitom.

No u takvoj se prilici te otopine vladaju kao otopine suspenzoida, kao otopine liofopskih koloida. Već malim koncentracijama elektrolita staložićemo takvu otopinu.

Osim elektrolitima, mo-



Slika 64. Taloženje koloidske otopine antimonova trisulfida koloidskom otopinom željeznog oksida.

žemo i liofilske ili liofopske koloide staložiti protivno nabijenim koloidskim otopinama, a i jednako nabijenim u nekim specijalnim slučajevima.

Uzajamno taloženje liofopskih koloida lijepo možemo razbrati iz naše slike i iz tabele, koja je objašnjava. Uzmemo li naime koloidsku otopinu antimonova trisulfida, pa je pomi-

ješamo s različitim koncentracijama koloidske otopine željeznoga hidroksida vidjećemo, da će se u nekim koncentracijama pojaviti taloženje, a u nekim neće doći do taloženja. Antimonov je sulfid elektronegativno nabijeni koloid, dok je željezni oksid elektropozitivno nabijeni koloid.

Sb_2S_3-sol prema Fe_2O_3-solu.

Po 2 ccm otopine sulfida = 0,56 mg Sb_2S_3.

Po 13 ccm otopine željeznoga oksida različitih koncentracija.

mg Fe_2O_3	Pojave koje se opažaju neposredno nakon miješanja koloidskih otopina:
20,8	mutno, ali homogeno
12,8	mutno, ali homogeno
8,0	polako se talože pahuljice; otopina je žuta
6,4	potpuno taloženje
4,8	pahuljice; otopina je žućkasta
3,2	malo pahuljicâ; otopina je žuta
0,8	mutno, bez pahuljica; otopina je žuta

Kod koncentracije 6,4 mg željeznoga oksida opstoji optimum taloženja. Na slici je taj optimum iskazan maksimumom. (Ovdje govorimo o koloidskoj otopini željeznoga oksida, a mogli bismo jednako tako reći i željeznoga hidroksida. Kako željezni hidroksid uvijek sadržava izvjesnu količinu vode, to se on zapravo ne može prikazati niti formulom Fe_2O_3, niti formulom $Fe(OH)_3$, nego bi bilo najpravilnije kazati: $Fe_2O_3 . x\ H_2O$.) Ta pojava optimuma kod uzajamnoga taloženja protivno nabijenih koloidskih otopina objašnjava se tako, da će u otopinama, kod kojih je koncentracija jednoga koloida mnogo veća od koncentracije drugoga koloida, čestice koloida, koji se nalazi u manjoj koncentraciji, izgubivši svoj vlastiti

naboj, odmah primiti naboj protivnoga koloida sjedinivši se s njim u veće čestice, ali ipak ne u tako velike, da bi nastupila pojava taloženja.

Prije negoli prijedemo na opisivanje uzajamnoga taloženja liofilskih koloida (bjelančevina), treba da spomenemo vrlo znatnu pojavu zaštitnog utjecaja liofilskih koloida na liofopske koloide. Kako ćemo poslije vidjeti, koloidska otopina zlata jeste liofopski koloid, i vanredno je osjetljiv prema minimalnim koncentracijama elektrolita. No dodamo li otopini, u kojoj ćemo redukcijom dobiti koloidsku otopinu zlata, prije reakcije, male količine želatine (ona je tipski liofilski koloid!), opazićemo, da će sada otopina zlata biti mnogo manje osjetljiva prema elektrolitima. Zamišljamo, da se sitne koloidske čestice zlata sjedinjuju s koloidskim česticama želatine, te prema spoljašnjima utjecajima primaju svojstva liofilskoga koloida, t. j. želatine.

Kod bjelančevina možemo uglavnom razlikovati četiri slučaja uzajamnoga taloženja koloidima.

1. Taloženje poradi adsorpcije jednako nabijenih koloida bez znatnijega utjecaja elektrolita.

2. Taloženje jednako nabijenih koloida u prisustvu takvih koncentracija elektrolita, koje same po sebi nijesu dovoljne da izazovu taloženje. Za takve koncentracije elektrolita, koje ne mogu da same po sebi koagulišu koji koloid, kažemo da se nalaze »ispod praga«.

3. Taloženje u izoelektričnim tačkama.

4. Taloženje protivno nabijenih koloida.

Uzajamno taloženje kod jednako nabijenih koloida ustanovio je Friedemann na serumu i kod proteina jajeta prema negativnim anorganskim koloidima. No budući da se proteini talože i s pozitivnim koloidima, uzeo je Friedemann, da se proteini zbog svoga amfoternoga karaktera talože svima koloidima, jer mogu vezati i pozitivne i negativne naboje. Analogne slučajeve kod anorganskih koloida opisao je Biltz (taloženje zlata i metalnih sulfida negativno nabijenim selenom!), dok je Freundlich opisao nestalnost negativno nabijenoga arsenova sulfida kad se pomiješa s koloidskom otopi-

nom negativno nabijenoga sumpora. Oni su uzeli, da se radi o kemijskom utjecanju spomenutih koloidskih otopina. No kod taloženja između koloidske otopine zlata, koja je elektronegativno nabijena i elektronegativno nabijenih proteina, ne može se govoriti o vezanju u kemijskom smislu, jer opstoji i pahuljasto taloženje zlata proteinima, a to govori o slaboj vezi koloidskih čestica zlata i proteina. U tome području radio je Zsigmondy sa svojim učenicima. Oni su pokazali, da treba uzeti u obzir stupanj disperzije koloida, koji utječu jedan na drugoga. Uzajamno taloženje zlata i želatine može se prikazati ovako: Što su veće i surovije čestice želatine, to se većma talože adsorpcijom submikroni zlata u površini želatine. Ako je količina želatine u relaciji prema količini dispergovanoga zlata malena, onda su zlatni submikroni na površini želatine vrlo gusto poređani, pa se dotiču i tako dolazi do taloženja. No ima li dovoljna količina želatine, tada nije toliki broj zlatnih submikrona adsorbovan na submikrone želatine, da bi došlo do doticanja adsorbovanih zlatnih čestica. Želatina štiti, u toj prilici, zlatne čestice od taloženja.

U anorganskoj analitskoj kemiji kod reakcija, kod kojih se izlučuje talog, često se radi o kristaloidima, t. j. talog se izlučuje u obliku kristala. Drukčije je kod koloida. Koloidi se izlučuju u obliku gela. Radi li se o liofopskim koloidima, onda su geli kao fina kožica, ili kao bezvodan prah. Radi li se o liofilskim koloidima, onda geli sadržavaju redovno veliku količinu disperznoga sredstva, otapala. Tako je i kod bjelančevina! Kad se bjelančevine talože manjim koncentracijama lakih metala, onda se one talože kao voluminozan, hladetinast, želatinski talog (otuda i ime tim talozima!). Stvaranje gela možemo vrlo lijepo razbrati kod želatine. Otopimo li u 98 g vrele vode 2 g želatine, to ćemo vidjeti, da ćemo kod ohlađenja vode dobiti želatinsku masu. Čitava će se otopina stinuti, dobićemo elastičnu tvar, koju ćemo moći i nožem rezati. Ugrijemo li tu masu ponovo, opet ćemo dobiti tekućinu. Kod želatine je stvaranje galerte reverzibilski termijski proces!

Navratimo li većma pažnju samom procesu želatinovanja, specijalno stvaranju galerte iz otopina želatine, to treba da

kažemo ovo: Prema Zsigmondyju možemo u koloidskim otopinama na dva načina kvalifikovati veličinu pojedinih dispergovanih čestica. U jednu ruku, govorimo o amikronskim česticama, ako ih ni ultramikroskopski ne možemo razbrati. Govorimo o submikronima, ako ih vidimo u ultramikroskopu, a ne razbiramo u mikroskopu, i napokon imamo mikrone, srazmjerno velike čestice, koje se vide u običnom mikroskopu. U drugu ruku, govorimo o protonima ili primarnim česticama i o polionima ili sekundarnim česticama. Protoni su najmanje, koloidske, masom ispunjene čestice, a mogu da budu bilo amorfne bilo kristalinske (röntgenospektroskopski dokazano je u najnovije vrijeme, da su vrlo mnoge primarne čestice koloidskih otopina kristalnoga karaktera!). Sekundarne čestice su nakupine primarnih čestica. U njima može da bude veza među protonima, ili čvršća, ili labilnija. Po C. v. Nägeliju možemo sekundarne čestice zvati i micele. Micele su električno nabijene sekundarne čestice zajedno s iontom, koji ih neutralizuje. Prema tome se disperzno sredstvo, u kojem su dispergovane micele, naziva intramicelarska tekućina.

Ugrijemo li otopinu želatine, pa je stavimo u ultramikroskop, da je gledamo dok se hladi, vidjećemo tada vrlo slab čunj svijetla, a pojedine čestice nećemo razbrati. Amikroni želatine sadržavaju mnogo vode, zato je njihov lom svijetla prilično jednak kao i lom svijetla vode, pa se zato ne mogu razbrati u ultramikroskopu. Za vrijeme hlađenja opazićemo, kako se javljaju pojedine submikronske čestice. One se spočetka nalaze u živu Brownovu gibanju, koje daljim hlađenjem postaje sve sporije, dok napokon, kad se otopina stine u galertu, ne prijeđu iz laka pomicanja oko jedne tačke (kao njihalo) u potpuno mirno stanje. Vidimo, da je proces želatinovanja donekle sličan procesu taloženja koloida; razlika je samo u tome, što kod stvaranja galerte, čestice zadrže veliku količinu vode. Zamišljamo galertu (a možemo to vidjeti i u ultramikroskopu) kao pletivo, kao saće čvrste materije, a u pukotinama toga saća nalazi se zatvorena voda, disperzno sredstvo. Te pukotine imaju ultramikroskopske dimenzije.

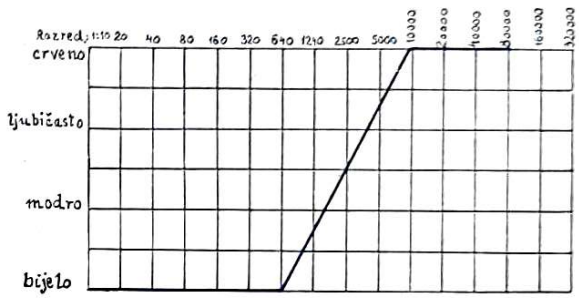
Opisaćemo detaljnije taloženje koloidske otopine zlata koloidskim otopinama bjelančevina, koje se patološki nalaze u hrpteničnoj tekućini (Liquor cerebrospinalis). Ta se reakcija klinički mnogo upotrebljava za diferencijalnu dijagnozu meningitisa, paralize i tabesa. Koloidsku otopinu zlata, koja nam je za to potrebna, napravićemo po metodi Zsigmondyja. Nju je za kliničke svrhe modifikovao Lange. Metoda se sastoji u redukciji zlatnoga klorida u vanredno slabo lužnatoj otopini razrijedenom otopinom formalina. Za uspjeh same reakcije svakako je potrebno, da uzmemo sasvim čistu dvaput destilovanu vodu. Običnu destilovanu vodu stavimo u posudu od jenskoga stakla, koju smo prije toga dulje vremena parili vrućim vodenim parama. I hladilo i posuda, u koju se hvata ponovo destilovana voda treba da budu od jenskoga stakla, pa i njih treba prije upotrebe opariti vrućim vodenim parama. U tikvicu, iz koje ponovno destilujemo vodu, stavimo nešto sode i kalijeva permanganata. Prve dijelove tako dobivena destilata bacimo, a daljne hvatamo u jenskoj posudi. Dobivenu bidestilovanu vodu upotrebimo odmah svježu za pravljenje koloidske otopine zlata, jer se stajanjem kvari. Samu ćemo koloidsku otopinu zlata načiniti ovako: u 1000 ccm bidestilovane vode stavimo 10 g zlatnoga klorida ($HAuCl_4 . 4 H_2O$) i 10 ccm 2% otopine potaše (K_2CO_3). Ugrijemo do vrenja, i čim zavrije skinemo s vatre i uz dobro miješanje stavljamo 10 ccm 1% otopine formalina (1 ccm kupovnoga formalina na 100 ccm vode!). Formalin se dodaje, malo pomalo, ali brzo! Nakon nekoga vremena (oko 1 minute!) pojaviće se u otopini ružičast ton, koji će biti s vremenom sve tamniji. Znatno je, da otopina bude purpurnocrvena, dotično tamnocrvena u prolaznom svijetlu, a gledana u odbojnom svijetlu ne smije pokazivati mutež, t. j. smeđu opalescenciju. Violetne, modre ili mutne otopine ne smiju se upotrebiti za reakciju! Velika čistoća upotrebljene vode potrebna je nesamo zato, da se uklone elektroliti, prema kojima je koloidska otopina zlata vrlo osjetljiva, nego još većma i zato, da se uklone minimalne količine onih tvari, koje smanjuju znatno brzinu reakcije kod redukcije zlatne otopine i koje time

u isto vrijeme sprečavaju stvaranje velike količine zlatnih kristalnih klica, oko kojih se kupe dalji atomi zlata štono nastaju redukcijom. Ima li mnogo tih klica, pojedine neće narašti do takve veličine, da bi koagulisale.

U tako spremljenoj koloidskoj otopini zlata treba ispitati njenu osjetljivost prema elektrolitima. Za to ispitivanje uzmemo čitav niz epruveta, i u svaku epruvetu stavimo po 5 ccm otopine zlata, i po 1 ccm redom: destilovane vode, zatim 0,1%, 0,2%, 0,3% itd. do 0,9% otopinu natrijeva klorida. Nakon 3 do 4 sata promatramo taj niz ponovo. Opazićemo, da će u prvim epruvetama redovno boja zlatnoga koloida ostati nepromijenjena, dok će u daljnim epruvetama preko crvenoljubičaste i ljubičaste prelaziti u modru. Za glavni pokušaj sa hrpteničnom tekućinom uzećemo onu koncentraciju natrijeva klorida, kod koje otopina zlata ostaje još nepromijenjena. Često se ne izvodi taj pretpokušaj, nego se kod svih otopina uzima 0,4% otopina natrijeva klorida, ali to nije sasvim tačno. Sada uzmemo likvor, za koji smo uvjereni, da je normalan i likvor za koji držimo, da je patološki. U oba slučaja postupamo ovako:

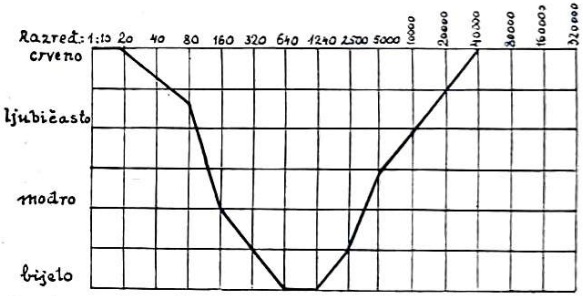
Pripravimo ponovo najmanje 16 epruveta iz jenskoga stakla. U prvu epruvetu stavimo 0,2 ccm likvora i 1,8 ccm natrijeva klorida one koncentracije, koja još nije izazvala promjenu boje zlatne otopine. U sve ostale epruvete stavimo po 1 ccm iste otopine natrijeva klorida. Sada prvu epruvetu dobro promiješamo (ona sadrži 2 ccm otopine!), pa zatim otpipetujemo (oprezno!) 1 ccm iz prve epruvete i stavimo ga u drugu. Nju opet dobro promućkamo i opet otpipetujemo iz nje 1 ccm i stavimo ga u treću. Tako postupamo dok ne dođemo do posljednje epruvete. Iz nje otpipetujemo 1 ccm i bacimo. Otopine treba da miruju 24 sata na mjestu, koje nije izvrgnuto sunčanom svijetlu i promjenama temperature. Tada promatramo tekućine u epruvetama. Normalni likvor ne smije ni u jednoj epruveti izazvati promjenu boje ili taloženje, dok će od likvora paralitika prvih 7 epruveta (u našem primjeru!) biti bez boje (kao voda), dok će osma epruveta biti svjetlomodra, deveta modra, deseta crvenomodra, jedanaesta ljubičasta, dvanaesta crvenoljubičasta, dok će trinaesta, četrnaesta,

petnaesta i šesnaesta ostati nepromijenjene (vidi dijagram!). Tek sada, jednakim redom, načinimo pokušaj s likvorom za koji sumnjamo, da bi mogao imati patološki karakter. Kod meningitisa biće prve dvije epruvete nepromijenjene, zatim će boja prelaziti preko crvenoljubičaste, ljubičaste do modre



Slika 65. Taloženje zlatnoga koloida različitim koncentracijama likvora paralitika.

dok će u osmoj epruveti biti tekućina bezbojna, a zatim će obrnutim redom dalje epruvete biti modre, violetne, crvenovioletne i naposljetku nepromijenjene (vidi dijagram!).



Slika 66. Taloženje zlatnoga koloida različitim koncentracijama likvora kod meningitisa.

Kod tih se reakcija radi o već opisanu taloženju jednako nabijenih koloida. I koloidska otopina zlata i koloidske otopine bjelančevina, koje se patološki nalaze u likvoru jesu električno negativno nabijene. Kod meningitisa imamo zanimljivu pojavu, da velike koncentracije (razmjerno!) štite zlatni koloid od taloženja, da se on taloži srednjim koncentracijama, a u malim koncentracijama opet nema taloženja.

Spomenuli smo taloženje bjelančevina solima lakih metala. Još treba kazati nekoliko riječi o taloženju bjelanče-

vina teškim metalima i kuhanjem (toplinom). Dok je taloženje lakim metalima redovno reverzibilski proces, t. j. nastali se gel bjelančevine ponovo otapa dodatkom čiste vode, to je taloženje teškim metalima i kuhanjem i r e v e r z i b i l s k o; nastali se koagulum ne otapa više u čistoj vodi. To utjecanje teških metala, koje je znatno iskoristila analitska kemija i koje je opisano u trećoj knjizi naše Kemije, svodi se na stvaranje kemijskih kompleksa između teškoga metala i bjelančevine. Svojstva tih kompleksa jesu takva, da se oni dalje ne mogu koloidski otapati u vodi. Redovno naime čine uzajamnu kemijsku vezu, i time znatno mijenjaju svoja svojstva. Za teške je metale naročito zanimljivo, da talože u vrlo malim koncentracijama, u mnogo manjim, nego što bi to trebalo da bude prema njihovoj valjanosti.

Sad ćemo još ukratko opisati pojavu p e p t i z a c i j e k o a g u l i s a n i h k o l o i d s k i h č e s t i c a. Peptizacija je upravo obrnut proces od koagulacije! Kod koagulacije se iz koloidske otopine izlučuje netopljiv talog, a kod peptizacije se izlučen netopljivi talog ponovo pretvara u koloidsku otopinu.

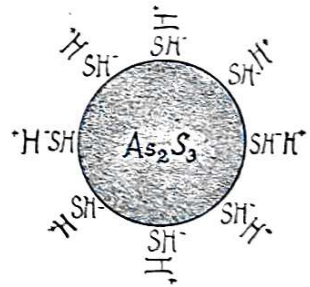
Pojava peptizacije usko je vezana s pojavom adsorpcije elektrolita na koagulisane čestice i sa stvaranjem dvostrukoga sloja. Rekli smo, da je koagulacija oduzimanje, izbijanje električnoga naboja otopljenim koloidskim česticama. Da koagulisane čestice ponovo prevedemo u otopljeno koloidsko stanje treba da im opet dovedemo izgubljen električni naboj. Koagulisane čestice, kad prime električni naboj, mijenjaju svoja svojstva tako, da su sada opet sposobne za koloidsko otapanje u disperznom sredstvu.

U prvi mah čini nam se čudno, da se koloidska otopina dodatkom elektrolita taloži, a da se staloženi koagulum dodatkom elektrolita ponovo otapa. Stvar treba shvatiti ovako:

Razložili smo, da je električni naboj (i s tim u vezi stvaranje dvostrukoga sloja) svakako potreban za stabilnost pojedinih koloidskih čestica. Koagulaciju redovno izvodimo tako, da koloidskoj otopini dodajemo elektrolit, koji utječe protivno od elektrolita, koji stvara dvostruk sloj. Ako smo

dakle staložili koji koloid elektrolitima, onda ćemo ispiranjem vodom odstraniti prvo taj elektrolit, koji je izazvao koagulaciju, a zatim ćemo novim elektrolitom, koji je sposoban da stvara dvostruk sloj izazvati peptizaciju koaguluma. To ćemo prikazati na jednom primjeru.

Uvodimo li u otopinu arsenova trioksida sumporovodik, to ćemo vidjeti, da će otopina dobiti žutu boju, no taloga neće biti. Stvoreni arsenov sulfid (As_2S_3) u takvoj prilici ostaje koloidski otopljen. Dodamo li sada toj koloidskoj otopini solnu kiselinu, vidjećemo, da će otopina koagulisati, da će se staložiti žut talog netopljiva arsenova sulfida. Otfiltrovaćemo talog i na filtru ispirati, najprije čistom vodom, a zatim, kad se u filtratu neće više pokazati reakcija na kloride, sumporovodičnom vodom, t. j. vrlo slabom kiselinom H_2S, koja se disocira u vodikov kation (H^+) i jednovaljani HS-anion. Dugim ispiranjem otopinom sumporovodika (nekoliko dana!) vidjećemo, da će najednom arsenov sulfid početi prolaziti kroz filtar stvarajući žutu koloidsku otopinu. Solnom kiselinom istaloženi gel arsenova sulfida adsorbuje HS-anionte i time dobiva električni naboj, koji mu dopušta ponovo prelaženje u koloidsku otopinu. Koloidsku, elektronegativno nabijenu česticu arsenova sulfida, prikazuje nam naša slika. Kako se razbira minimalna je količina H-ionata svakako potrebna za stabilnost koloidske otopine arsenova sulfida, dok ga veća koncentracija vodikovih ionata taloži zato, što oni svojim pozitivnim nabojem neutralizuju negativan naboj arsenova sulfida.



Slika 67. SH-iontima peptizovana koloidska čestica arsenova sulfida.

Pojavu peptizacije kod bjelančevina razmotrićemo na kazeinu, najznatnijoj bjelančevini mlijeka. Kazein je kao bjelančevina amfolit, ali je kod njega mnogo jače istaknut kiseli karakter. To se dobro razbira iz njegove izoelektrične tačke, koja je znatno na kiseloj strani ($p_H = 4{,}7$). Prema tome će se lako i naglo spajati s lužinama. Te soli, naročito natrijev

kazeinat, lako se koloidski otapaju u vodi. Ako dakle elektronegativno nabijenu koloidsku otopinu kazeina staložimo elektropozitivnim H-ionom, onda će se taj koagulum (sir!) otapati u slabo alkalijskoj vodi. Već otopine natrijeva bikarbonata ($NaHCO_3$) stvoriće koncentraciju vodikovih ionata, koja će biti povoljna za stvaranje natrijeva kazeinata i za njegovo koloidsko otapanje.

Sastajemo se sa fiziološki vrlo znatnom pojavom nabubrivanja. Uzećemo običan pšenični skrob, pa ćemo ga staviti u vodu. Opazićemo, da skrob upija vodu; iz finoga se praha stvara tijesto, rastežljiva, gnjecava masa. Odlijemo li sada nepotrebnu neupijenu vodu i osušimo li oprezno dobiveno tijesto hartijom za filtrovanje, opazićemo kod ponovna vaganja, da je sada tijesto mnogo teže od brašna upotrebljena za pokušaj. Skrob je upio u sebe znatnu količinu vode i čvrsto je drži! Poznato je, da kod pravljenja kruha treba tijesto čvrsto mijesiti (u velikim se pekarama mijesi posebnim strojevima). Pored svega toga ne izlazi iz tijesta upijena voda; tijesto je drži velikom snagom. Ta se pojava zove nabubrivanje. Možemo načiniti i ovaj pokušaj: U aparat s debelim i vrlo jakim stijenkama, kojemu je gornji otvor pomičan šupljikav čep, stavićemo skroba i nad čep vode. Pomičan čep pritiskuje razmjerno velik uteg. Skrob će upijati kroz šupljinice čepa vodu, pa ćemo opaziti, da će se čep dizati. Volum je nastaloga tijesta veći od voluma uzetoga skroba.

Tako dolazimo do fiziološki vrlo znatne pojave tlaka nabubrivanja. Teorijski je ta pojava u vezi s osmotskim tlakom otopina, ali je tlak nabubrivanja često mnogo veći, nego što to zahtijeva teorija. Poznato je kod nekih koloida, da kod nabubrivanja tolikom snagom povećaju svoj volum, da mogu rušiti čitave pećine. Zato treba uzeti, da ovdje ne utječe samo osmotski tlak, nego i kemijska afiniteta između gela, koji bubri, i vode. Proces nabubrivanja skopčan je s pozitivnim toplinskim efektom: galerta, koja bubri, ugrije se kod nabubrivanja. Po svemu se razbira, da je nabubrivanje pojava analogna otapanju (osobito kod koncentrovanih otopina!).

Poznat je i proces odbubrivanja. Uzmemo li ugljikov hidrat, koji se zove agar-agar, pa ga u većoj koncentraciji otopimo u vodi, opazićemo, da će kao i želatina stvoriti galertu. Ostavimo li tu galertu dulje vremena u uzduhu, to će ona pomalo gubiti vodu. Tu pojavu zovemo odbubrivanje. Zanimljivo je, da galerta teže i polaganije gubi vodu negoli otopine iste molekulske koncentracije.

U normalnoj i u patološkoj fiziologiji također je vrlo znatan utjecaj elektrolita na proces nabubrivanja gela živih koloida (biokoloida). Kiseline i baze uglavnom jako dižu sposobnost bubrenja. S porastom koncentracije H- ili OH-ionata raste na početku i sposobnost bubrenja živih galerta do nekoga maksimuma, a onda opet pada. Martin H. Fischer, koji je mnogo radio u tom području, našao je, da fibrin u 0,02 normalnoj HCl postizava maksimum bubrenja, a u 0,1 normalnoj HCl je sposobnost bubrenja fibrina više od polovine manja. Po M. H. Fischeru radi se ovdje o antagonističnom utjecanju kationta i aniona. Anion kiseline utječe protivno od kationta (vodika). Neutralne soli utječu uglavnom povoljno na nabubrivanje fibrina, pa se i tu susrećemo s maksimumom; u jačim koncentracijama soli ponovo pada sposobnost bubrenja kod fibrina. Na sam proces nabubrivanja u takvim otopinama utječu uglavnom samo anioni, i to:

utječu povoljno na nabubrivanje:

$$CNS > J > Br > NO_3 > ClO_3 > Cl$$

uzrokuju odbubrivanje:

$$SO_4 > \text{tartarati} > \text{citrati} > \text{acetati}$$

Bubrenje u kiseloj ili lužnatoj otopini snizuje se dodatkom neutralnih soli. U idućem redu snizuju anioni bubrenje u kojoj kiseloj ili lužnatoj otopini:

$$\text{citrat} > \text{tartarat} > \text{sulfat} > \text{acetat} > J > CNS > NO_3 > Br > Cl$$

Tako na pr. 0,78 g želatine, stavljeno u 100 ccm 0,05 normalne HCl, nabubri na 14,62 g. Ako se toj kiselini doda toliko kalijeva klorida, da otopina, s obzirom na kalijev klorid, bude polunormalna, tada jednaka količina želatine nabubri samo do težine 7 g. Nabubrivanje i odbubrivanje pod utjecajem ionata je reverzibilski proces, pa u toj činjenici treba tražiti jedan od razloga velike sposobnosti živih organizama za prilagođivanje.

Još nam je spomenuti vrlo znatnu pojavu antagonističnoga utjecanja dvovaljanih ionata, prema utjecanju jednovaljanih ionata: jednovaljani kationti uglavnom utječu povoljno na bubrenje, a dvovaljani kationti utječu protivno. Toj se pojavi ima pripisati činjenica, da je najpovoljnija fiziološka otopina, smjesa natrijevih, kalijevih i kalcijevih soli (R i n g e r!).

Martin H. F i s c h e r isticao je u svojim radovima vrijednost studija bubrenja živih galerta u fiziološkim otopinama za pravilno shvatanje stvaranja patoloških edema (oteklina).

Još ćemo posebno istaći p o j a v u d i f u z i j e k o l o i d a u čistim tekućinama i pojavu difuzije pravih otopina u galertama. Imamo li u ampuli zatvoren koji plin, recimo dušikov dioksid, pa ga stavimo u zatvorenu posudu s uzduhom uz običan tlak, pa zatim trešnjom razbijemo ampulu o stijenke posude, vidjećemo, da će za kratko vrijeme čitava posuda biti jednolično ispunjena smeđecrvenim plinom, dušikovim dioksidom. Kažemo, da plinovi lako difunduju! Stavimo li pak u dosta visok cilindar nešto jače otopine modre galice, pa onda vrlo oprezno, da se otopine ne pomiješaju, nad tu otopinu nalijemo čiste vode, vidjećemo, da će i ovdje, i protiv sile teže, otopljene čestice sulfata za nekoliko dana jednolično ispuniti čitavu otopinu. Prave otopine pokazuju također pojavu difuzije, ali je ona mnogo slabija nego kod plinova! Stavimo li napokon u drugi visoki cilindar crveno obojanu koloidsku otopinu željezna hidroksida i onda opet oprezno čistu vodu, razbraćemo, da će u posljednjem slučaju difuzija i nakon nekoliko dana biti tek neznatna. K o l o i d s k e o t o p i n e p o k a z u j u s v o j s t v o d i f u z i j e u v r l o s l a b u s t e p e n u!

Uzmemo li čitav niz epruveta, pa u njih ulijemo do polovine vruću 2% otopinu želatine, to će se želatina, kad se ohladi, stinuti u epruvetama. Dobićemo čitav niz galerta, koje će sve pokazivati ista svojstva, jer su načinjene od iste otopine. Sada ćemo nad te galerte staviti ekvimolekulske otopine natrijeva klorida, kalijeva klorida, kalijeva bromida, pa ćemo opaziti, da te soli difunduju u galertama, skoro jednako tako brzo kao i u čistoj vodi. (F ü r t h i B u b a n o v i ć otkrili su vrlo zanimljivu činjenicu, da soli onih kationata, koji su u vodenim otopinama vrlo hidratizovani, t. j. oni, koji svojim sporednim valencijama vežu znatnu količinu vode stvarajući tako ovoj vode — a time i velike čestice — u galertama brže difunduju, nego u čistoj vodi. Čini se, kao da galerta oslobađa te ionte njihova ovoja vode, pa su oni sad manji i brži.)

Koloidske otopine u galertama uopće ne pokazuju pojavu difuzije. To je sasvim jasno, jer je intramicelarski prostor kod galerta ultramikroskopskih dimenzija i premalen za razmjerno velike koloidske čestice. Životinjska membrana i pergamentska hartija također su galerte vrlo male debljine. Prema tome se za studij difuzije u galertama mogu uzeti i pomenute membrane.

U uskoj je vezi s difuzijom elektrolita u galertama s t v a r a n j e t. zv. L i e s e g a n g o v i h k r u g o v a. Tu pojavu razmotrićemo ovakvim pokušajem:

U 0,1% otopinu kalijeva dikromata stavićemo toliko želatine, da ona bude oko 2,5%. Grijanjem ćemo želatinu rastopiti i ostaviti da se ohladi u širokim staklenim posudama. Sad ćemo na sredinu te galerte kapnuti jednu kap koncentrovane (50%) otopine srebrna nitrata. Oko mjesta, gdje smo kapnuli srebrni nitrat stvoriće se crvenosmeđi koncentrični krugovi. Tu pojavu objašnjavamo tako, da srebrni nitrat na početku stvara s kalijevim dikromatom prezasićene otopine srebrna kromata. U tim prezasićenim otopinama stvaraju se kristalne klice, a na njih se talože nove količine srebrna kromata, koje s obje strane difuzijom dolaze do kristalnih klica. Tako nastaju zone, u kojima otopina srebrna kromata nije prezasićena i u kojima opstoji suvišak srebrna nitrata. Taj srebrni nitrat difunduje dalje i vrlo brzo javlja se opet prezasićenje

otopine srebrnim kromatom i stvaranje novih kristalnih klica, dotično rastenje tih kristala. Tako se u redovnim razmacima stvaraju krugovi istaložena kristalizovana srebrnoga kromata.

U uvodu smo spomenuli, da možemo razlikovati koloidske sisteme, u kojima je disperzno sredstvo tekućina, a d i s p e r z n a f a z a p l i n. Takav jedan sistem imamo kod pjenâ. Pjene su koloidska otopina plina u vodi. Međutim su te čestice plina često mikroskopski velike, ili su barem mikroskopske veličine (a to znači, da su mnogo veće od koloidskih dimenzija!), ali je zato disperzno sredstvo (voda), koje rastavlja pojedine mjehuriće ultramikroskopskih dimenzija. Vidjeli smo, da tekućine nastoje smanjiti svoju površinu. Stvaranjem pjene površina se na granici tekućina—plin vrlo povećava, a to se protivi istaknutu nastojanju tekućina, da smanje svoju površinu. Zato će samo one tekućine pokazivati svojstvo, da lako stvaraju pjene, koje imaju neznatnu napetost površine. No to nije jedini uvjet za stvaranje pjenâ! Potrebno je, da usto tekućine pokazuju razmjerno malen parni tlak. Takve su vodene otopine kapilarski aktivnih tvari, na pr. amilnoga alkohola, zatim mnogih koloida kao sapuna, saponina i naročito b j e l a n č e v i n a. Kapilarski aktivne tvari, u jednu ruku, smanjuju napetost površine, a u drugu ruku nagomilavaju otopljenu tvar u površini (stvarajući neke vrste kožicu!) i time sprečavaju isparivanje tekućine na površini. To nam je svojstvo vodenih otopina sapuna bilo još kao djeci vrlo dobro poznato. Dunemo li kroza slamku u vodenu otopinu sapuna stvoriće se velika pjena. Za stvaranje pjena osim toga pogodno je, da tekućine budu što viskoznije. Stvaranje pjena može se analitski upotrebiti, da se odijeli i koncentruje na vrlo mali volum otopljena kapilarski aktivna tvar. Puštamo li na pr. kroz otopinu kojega saponina uzduh, to će se otopina jako pjeniti, a otopljen će saponin također prelaziti u pjenu. Odijelimo li sada pjenu od tekućine, to ćemo u razmjerno malo otopine imati razmjerno mnogo saponina.

6. ZAGLAVAK. Navratimo li pažnju svim pojavama, koje smo spomenuli u ovom poglavlju, vidjećemo, da su koloidsko kemijski sistemi takve prirode, da u njima već n e z n a t n e

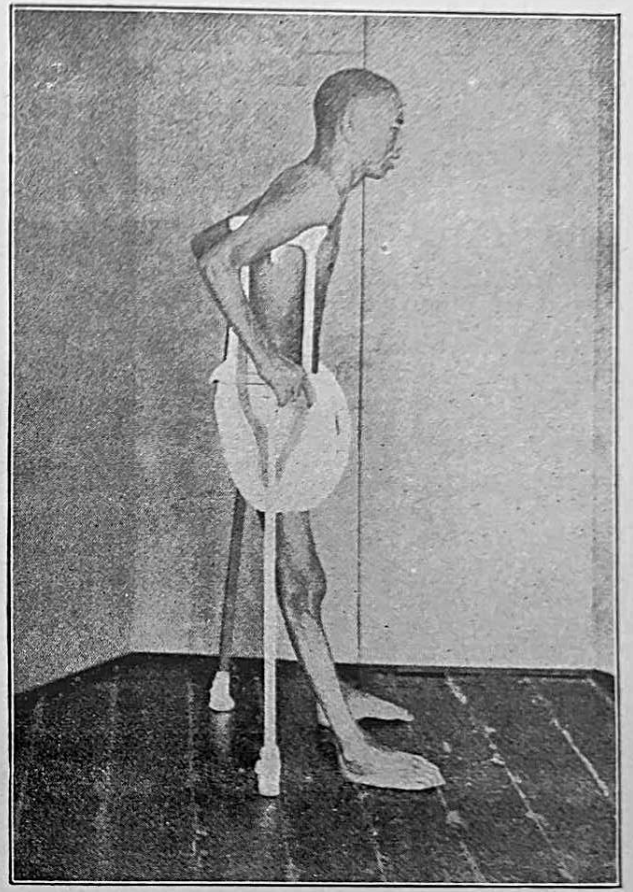
p r o m j e n e spoljašnjih uvjeta stvaraju. ili mogu da stvore, velike promjene u svim njihovim svojstvima. Uzmemo li u obzir, da su svi organizmi razmjerno komplikovani koloidsko kemijski sistemi, biće nam jasno, da već male promjene u koncentracijama fizioloških otopina mogu da izazovu znatne promjene u čitavom organizmu. Zato je s pravom kazao poznati njemački naučenjak H. B e c h h o l d. da on može zamisliti organizme sastavljene na pr. s a m o iz željeza, kao materije, koja bi ih izgrađivala, ali ne može zamisliti organizama, koji ne bi bili k o l o i d s k o k e m i j s k e p r i r o d e. No kod toga — možemo s pravom dodati — uza koloidski karakter vrši u biokemijskom zbivanju presudan zadatak i u n u t r a š n j a s t r u k t u r a komplikovano građenih molekula žive materije!

VITAMINI I HORMONI.

1. KAKO SU OTKRIVENI VITAMINI? U krajevima, gdje se ljudi hrane neprestano jednovrsnom hranom, na pr. u Japanu rižom, javlja se teška bolest, koju su nazvali »beriberi« (japanski Kakke). Ta se bolest javlja osobito ondje, gdje mnogo ljudi zajedno jednolično živi, na pr. u kaznionicama, na brodovima i u kasarnama. Medicinska nauka je potanje proučavala tu bolest, pa je došla do zaključka, da se ona sastoji u tom, da se periferijski živčani sistem počinje rastvarati, a posljedica je toga rastvaranja atrofija mišića, kostiju i srca, što u većini slučajeva dovodi do smrti. »Beriberi« bolesnik izgleda vrlo jadno, kako nam to pokazuje i naša slika.

Budući da se ta epidemija javlja u masama, to se dakako držalo, da je »beriberi« zarazna bolest. No doskora su opazili holandeski istraživači, osobito E y k m a n, da se »beriberi« epidemija ponajviše javlja kod ljudi, koji se dulje vremena hrane bijelom ili polisanom rižom, kojoj se brušenjem skida spoljašnja ljuska i spoljašnji sloj, te preostaje samo bijelo glatko rižino zrno. To ih je dovelo do zaključka, da se brušenjem riže oduzimaju zrnu rižinu neke sastojine, koje sprečavaju otrovanje živčanoga sustava, što ga uzrokuje poseban otrov, poseban toksin, koji se nalazi u bijelu, glatku rižinu zrnu i pravi je uzročnik te bolesti. E y k m a n u je uspjelo i umjetno izazvati simptome »beriberi« bolesti kod kokoši, i to tako, da ih je hranio s a m o polisanom rižom, a kokoši su se opet oporavljale, kad im je hranu promijenio samo toliko, da su jele čitava, nebrušena rižina zrna.

Engleski liječnici, koji su se počeli baviti odnosom polisane i nepolisane riže spram bolesti »beriberi«, nijesu se mogli složiti s tim, da se kod te bolesti radi o toksinu, o otrovnoj tvari u bijeloj riži, nego su mislili, da se u spoljašnjoj rižinoj kori, a jednako tako i u vrlo mnogo drugih hranljivih tvari, na pr.



Slika 68. „Beriberi“ bolesnik.

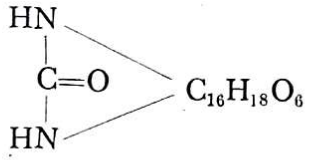
u mlijeku, grahu, a i na pr. u kvascu, nalazi posebna jedna sastojina, koja je potrebna kao h r a n a osobito z a p e r i f e r i j s k i ž i v č a n i s i s t e m. Nema li u našoj hrani te sastojine, t. j. hrane li se ljudi na pr. samo polisanom rižom, u kojoj nema te hranljive tvari, počinju se živci trošiti, raspadati, nastupa bolest »beriberi«. Čim se kod takvoga bolesnika promijeni dijeta, na pr. čim on počne jesti mlijeko, jaja, meso, povrće itd. kreće bolest nabolje i nastupa ozdravljenje.

Kazimir je F u n k oko 1911. god. počeo da istražuje, kakva bi to tvar mogla da bude u rižinoj kori, u t. zv. rižinoj kliji, zatim u mlijeku, kvascu i u drugoj našoj običnoj hrani, koja ima sposobnost, da liječi »beriberi«, dotično da u normalnim prilikama hrani naš periferijski živčani sistem tako, da ne zapane u tu ili u neke druge bolesti, kao što su pelagra, skorbut, Barlowova bolest itd. On je te bolesti nazvao bolestima parcijalnoga (djelomičnog) nedostatka hrane (»deficiency diseases«). Bolesti te javljaju se naime kraj potpunog obilja normalnih hranljivih tvari, samo ako tim tvarima nedostaje posebne jedne, dotada nepoznate sastojine, što ju je F u n k nazvao v i t a m i n. Tako su vitamini stupili na poprište biokemije, fiziologije i patologije i zauzeli u njoj naročito mjesto.

Što su ti vitamini, kakav im je kemijski sastav?

K. F u n k tvrdi, da mu je pošlo za rukom izolovati iz rižine klije, a još bolje iz prešanoga kvasca, tvari, koje po svom kemijskom sastavu ne pripadaju niti među masti, niti lipoide, niti ugljikove hidrate, niti proteine, a dobio ih je pače i u lijepim lečićima, što ih je prikazao na mikrofotogramu.

Iz kemijske formule, do koje je došao i koju F u n k bilježi ovako:



razbiramo, da su molekule F u n k o v a vitamina relativno malene, da imaju dušika i da se taj dušik nalazi u molekulama vitamina vezan slično kao i u purinskim i pirimidinskim bazama. Nećemo se pobliže upuštati u prikazivanje metode, kako je F u n k iz 75 kg kvasca došao do neko 0,5 g svojih kristalića, niti u to, da li je kemijski sastav njihov onakav, kako ga prikazuje F u n k o v a formula. Istaknućemo ponajprije još činjenicu, da su ti kristalići lijek protiv »beriberi« bolesti, da je F u n k, oslanjajući se uvijek na pokušaje sa životinjama (radio je najviše s golubovima!), koje su pokazivale simptome

umjetno izazvane bolesti, iz velike mase izlaznoga materijala postepeno izolovao sve ljekovitiji i ljekovitiji pripravak i tako dobio aktivnu sastojinu u koncentrovanom obliku. To nas sjeća puta, kojim su supruzi C u r i e išli do otkrića radija! Da li je to čist vitamin, i da li vitamini upravo ovakvoga kemijskog sastava imaju ono veliko značenje, kao minimalne, ali bezuvjetno potrebne sastojine naše i životinjske hrane, kako to zastupa F u n k, imala su pokazati daljna istraživanja. Ujedno se razbira (riža, kvasac), da su i vitamini, kao i ostala znatna organska građa živih bića, produkti djelatnosti biljnih stanica!

2. RAZDIOBA VITAMINA I NJIHOVA KARAKTERISTIKA. Isprva je nauka o vitaminima govorila samo o jednom vitaminu. Poslije se pokazala potreba, da treba razlikovati više vitaminskih skupina, koje su nazvane naprosto vitamin A, B, C, D i E. Prema tome u najnovije vrijeme govorimo o p e t vitaminskih tjelesa. Pojedini vitamini karakterizovani su u jednu ruku posebnom topljivošću, a u drugu ruku svojim specifičnim fiziološkim djelovanjem. Zato ih nazivaju obično još i prema njihovu djelovanju — a zbog njihove sličnosti s nekim posebnim produktima čovječjih žlijezda s unutrašnjom sekrecijom — h o r m o n i m a n a š e h r a n e. O samim hormonima i njihovu kemizmu — koliko je danas poznat — govorićemo poslije.

V i t a m i n A nazvano je tijelo, koje je karakterizovano time, da je t o p l j i v o u m a s t i m a, a ima ga naročito u ribljem ulju, zatim u maslacu, u nekim organima, naročito u jetrima, bubrezima i srcu, zatim u jajima, ali i u biljnim dijelovima. Tako na pr. u pšeničnim klicama, u klicama leguminoza, u lišću, osobito u špinatu, u rajčicama itd. Od navedenih organa i njihovih produkata naročito treba istaći obilje vitamina A u ribljem ulju, gdje ga ima na pr. 300 puta više, negoli u maslacu.

Rekli smo, da vitamine nazivaju hormonima hrane. Nedostatak vitamina A u hrani izaziva patološku pojavu, što je zovu k s e r o f t a l m i j a i l i k e r a t o m a l a c i j a. To je degeneracija rožnice u oku, koja jamačno potječe od oboljenja,

dotično oslabljenja trigeminusa. Budući da je tu patološku pojavu vrlo lako izazvati i kontrolisati kod životinja, to onda takvi životinjski pokušaji mogu poslužiti za dokazivanje, da u nekoj hrani nema vitamina A. Naročito treba istaći, da je za vitamin A karakteristična topljivost u mastima. No vitamin A nije jedini u masti topljivi vitamin, to su još i vitamini D i E. U kemijskom pogledu drže, da ti vitamini, koji se tope u masti, stoje jamačno blizu nama poznatoj skupini lipoida, što ih zovemo sterini. Kao što u sterinima tako se i u ovim vitaminima nalaze jedino elementi ugljik, vodik i kisik. Ti vitamini nastaju u biljkama i to vitamin A i D u zelenim biljnim dijelovima pod utjecajem sunčanoga svijetla. Životinjski organizmi mogu vitamine, topljive u masti, u svom organizmu skupljati kao rezervu, pa je interesantno, da nakupljanje vitamina u životinjskom organizmu i to vitamina A, zavisi od brzine postajanja masti. Tako objašnjavamo, da ima vitamina A u mlijeku i u jajima, dok ga nema gotovo ništa u svinjskoj masti!

Vitamin B jeste jednako kao i vitamin C, za razliku od dosada navedenih vitamina, topljiv u vodi. Vitamin B je onaj vitamin, što su ga doveli u vezu s bolešću, o kojoj smo već u uvodu govorili, što je nazivaju »beriberi«. Prema tome možemo mu dati i ime antiberiberi-vitamin, jednako onako, kako nazivaju vitamin A antikseroftalmični vitamin. Vitamin B jamačno je u bilju vrlo raširen i to naročito u zelenu bilju, ali i u već spominjanoj rižinoj kliji i kvaščevim gljivicama. Kako smo rekli, u vodi se topi, a ne topi se u etru i kloroformu. Povišena temperatura i alkalije brzo ga oštećuju. Potpuna kemijska karakteristika kraj svestranoga nastojanja u tom pogledu počevši od prvih Funkovih radova do danas nije još okrunjena uspjehom. Prema onom, što smo u uvodu rekli, nalazi se u tom vitaminu i dušik, dok u vitaminu A nema dušika. Nedostatak vitamina B u hrani dovodi do mršavljenja organizma i polineuritskih pojava, t. j. degeneracije periferijskoga živčanoga sistema. Potanja istraživanja o nedostajanju toga vitamina u hrani vršena su na životinjama, osobito na pticama, ali i na živim kvaščevim gljivicama. Kod kvaščevih gljivica zapinje množenje stanica, a jednako tako i sposobnost, da dovode slador do vrenja onda, kad te kvaščeve gljivice nemaju na raspolaganje dovoljno vitamina B.

Vitamin C također se u vodi topi, a jednako tako i u alkoholu. Ne može se dijalizovati poput vitamina B, a također ne može se ni adsorbovati. Spram povišene temperature vanredno je osjetljiv, pa gubi i svoju snagu djelovanja već kod + 60°. S time treba računati kod pripreme hrane i pića od onakvih biljnih produkata, u kojima navodno ima vitamina C; a to je svježe voće i povrće. Mlijeko krava, koje se hrane zelenom krmom, sjemenke u stadiju klijanja imaju u sebi vitamina C, a naročito ima ga mnogo u četrunima i narančama. Nedostatak vitamina C u hrani dovodi do patološke pojave, pod imenom skorbut, zato ga možemo nazvati i antiskorbutski vitamin. Upravo zapanjuje, kako svježe voće i povrće povoljno utječe na popravljanje kod te bolesti. Tom prilikom možemo još istaći, da drže, da ima toga vitamina u kiselu kupusu i da konzervisanje kisela kupusa ne uništava taj vitamin. Zato ističu, da bi trebalo kiseli kupus jesti u sirovu stanju, kako to i čine nekoji narodi, osobito sjevernjaci.

Vitamin D, kako smo već spomenuli, pripada među vitamine, koji se tope u masti, ali se odlikuje još poglavito time, što popravlja rahitične pojave kod ljudi i kod životinja. Zato ga nazivaju još i antirahitični vitamin. To je razlog, da je tome vitaminu posvećena naročita pažnja i sa strane kemičara i sa strane patologa. Vitamina D ima obično ondje, gdje ima i vitamina A; dakle u ribljem ulju, žumancu jajeta i u zelenu bilju. Dali su mu različita imena, pa ga zovu osim antirahitični vitamin još i biosterin i napokon ergosterin. Naziv biosterin potječe od Japanca Takahashija, koji između ostaloga tvrdi, da se u biosterinu nalaze dvije alkoholske skupine, i da mu je empirijska formula: $C_{22}H_{44}O_2$.

Naziv ergosterin — kako smo već kod sterina govorili — potječe od poznatoga istraživača kolesterina Windausa. Njegov ergosterin stavljen je u promet kao antirahitični lijek pod imenom »vigantol«. Windaus je najprije konstatovao,

da obični kolesterin, dotično masne i uljene tvari iz životinjskih i biljnih produkata, utjecajem ultravioletnoga svijetla zadobiju antirahitično djelovanje. Kod pobližega promatranja te pojave došao je Windaus uz pomoć fizičara Pohla do konstatacije, da se utjecajem ultravioletnoga svijetla nije pretvorio obični kolesterin u antirahitični vitamin, nego da se to dogodilo s jednom primjesom običnoga kolesterina, koja je nazvana provitamin. Poznavajući dobro prirodne sterine Windaus je došao do zaključka, da je taj provitamin identičan s jednim biljnim sterinom, nazvanim ergosterin, koji je nađen u kvaščevim gljivicama, u algama i naročito u jednoj gljivi, koja raste kao nametnica na plodnici različnih trava, na pr. na raži, i nosi ime glavnica (Claviceps purpurea, njem. Mutterkorn). Ta nametnica stvara ondje mnogobrojne konidije i izlučuje sluzav sladak sok, koji mami kukce. S vremenom zauzme cijelu plodnicu dotične biljke, prelazi u trajni micelij, koji se onda zove glavnica. Ona je duga 1—2 cm, tamnoljubičaste je boje, otpada i zimuje u zemlji. U proljeće izraste iz toga malena crvenkasta gljivica.

U toj glavnici nađene su neke otrovne tvari, ali ona ima u sebi i ergosterina. Osvjetljenjem toga ergosterina nastaje vitamin D! Kako su biološki eksperimenti pokazali, liječi takav osvijetljeni ergosterin rahitične degeneracije kostiju. Još ćemo spomenuti, da je Windaus našao takvu tvar i u komponentama digitalisa, koje osvijetljene ultravioletnim zrakama pokazuju još jače antirahitično djelovanje, negoli tvari dobivene iz spomenute gljivice.

Vitamin E također se topi u mastima, i za nj drže, da potpomaže rastenje i razvitak organizama. On je od navedenih vitamina najslabije proučen.

Iz svega toga izlazi, da su vitamini skupina prirodnih spojeva, koja se odlikuje izvjesnim povoljnim fiziološkim djelovanjem, pa je zato fiziologija i patologija svestrano navratila pažnju tim sastojinama živih bića. Interes za vitaminske tvari u današnje dane vrlo je živ i svestran. No o samom kemizmu vitamina poznato je vrlo malo! Na svršetku još ćemo ovdje

navesti jednu tabelu, koja nam približno prikazuje količine vitamina u našoj biljnoj i životinjskoj hrani. Naša je hrana mješovita, a za vitamine smo čuli da se nalaze i u biljnim i u životinjskim produktima. U navedenoj tabeli znači jedan križić (+), da dotična sastojina hrane ima u sebi navedenoga vitamina, 2 križića (++) znače, da ima prilično dotičnoga vitamina, a 3 križića (+++), da ga ima u obilju. Crtica (—) nam prikazuje, da nema uopće zamjetljive količine dotičnoga vitamina, upitnik (?), da je pitanje, ima li uopće vitamina ili ne, napokon ništica (0) znači, da nije poznato, da li ima vitamina ili ne. Slovo *v* govori, da je količina dotičnoga vitamina promjenljiva. Evo te tabele:

Sadržaj vitamina u hranljivim tvarima.

	A	B	C	D
1. Obični kruh	—	+	—	—
2. Mliječni kruh	+	+	—	+
3. Obični bijeli pšenični kruh	+	++	—	—
4. Mliječni pšenični kruh	++	++	?	+
5. Ječam	+	++	—	
6. Kukuruz	+	++	—	
7. Zob	+	++	—	—
8. Raž smljevena	+	++	?	
9. Pšenično zrnje	++	+++	—	+
10. Pšenična pljeva	+	+++	—	
11. Jetra	++	++	?	+
12. Bubrezi	++	++	+	+
13. Mozak	+	++	?	+
14. Srce	+	+	+	+
15. Riblja mast	+	+	?	—
16. Svježe mlijeko nepasterizovano	+++	++	++v	++
17. Mlijeko kondenzovano	+++	++	+v	+
18. Mlijeko ispareno	+++	++	?	
19. Mlijeko suho	+++	++	+v	
20. Obrano mlijeko	+	+	+v	
21. Neobrano mlijeko	+	++	+v	

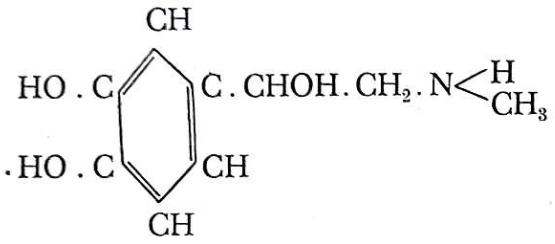
	A	B	C	D
22. Vrhnje	+++	++	+v	
23. Maslac	+++	—	—	+
24. Sir	++	++	—	
25. Jaja	+++	+	—	+
26. Bademi	+	++?	o	
27. Kokosovi orasi	+	++	—	+
28. Koštunjaci	o	++	o	
29. Jagode	+	++	o	
30. Obični orah	o	++	o	
31. Rajčice sirove ili konzervisane	++	+++	+++	
32. Karolinski grah	+	+++	o	
33. Navy-grah	+	+++	o	
34. Mahune	++	++	+	
35. Repa	—	+	+	
36. Kelj sirov	++	+++	+++	
37. Kelj konzervisan	o	o	++	
38. Kelj malo kuhan	++	++	+	
39. Mrkva sirova	++	+	+	
40. Mrkva kuhana	++	+	+v	
41. Salata glavatica	++	++	+++	+
42. Luk bijeli	?	++	++	
43. Grašak svjež	++	++	+++	+
44. Krumpir kuhani	+	++	++	
45. Krumpir bijeli	++	+	?	
46. Švedska repa	—	++	+++	
47. Špinat svjež	+++	+++	+++	
48. Buče	++	?	?	
49. Jabuke	+	++	++	
50. Banane	?	+	+	
51. Grožđani sok	?	+	+	—
52. Četrunov sok	—	++	+++	
53. Ananas, svjež ili konzervisan	++	++	+++	
54. Maline, svježe ili konzervisane	o	o	+++	
55. Breskve, svježe ili konzervisane	++	+	++	

Ta je tabela izradena u zavodu za istraživanje hrane medicinskoga udruženja u Londonu 1929. god. Iz nje razbiramo, da je izvjesna biljna hrana, kao na pr. špinat, rajčice, salata karakterizovana time, da ima u sebi relativno dosta velike količine vitamina, a od životinjskih produkata obiluje njima naročito svježe mlijeko. U današnje dane vodi brigu o količini vitamina u hrani nesamo medicinska nauka, nego ćemo naći već i u praktičnim kuharskim priručnicima ovakve tabele, kao što je ova naša. Na svršetku još ćemo jednom istaći, da je kemizam vitamina kraj sve njihove vrijednosti kod ishrane još uvijek vrlo slabo proučen i poznat.

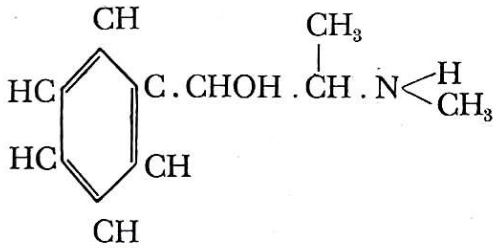
3. KEMIZAM NEKIH HORMONA. Kako smo već istakli, običaj je i vitamine nazivati hormonima hrane. Fiziološka nauka razumijeva pod hormonima izvjesne posebne produkte, koji nastaju u pojedinim žlijezdama s unutrašnjom sekrecijom. Te žlijezde neprestano puštaju u tjelesne sokove minimalne količine posebnih produkata, koji su od znatna utjecaja na normalni rad, razvitak i funkcije čovječjega organizma u izvjesnim smjerovima. Hormoni su proučavani svestrano u fiziološkom i patološkom pogledu, pa kemijska nauka ide za tim, da nađe, bilo priredbom iz izvjesnih organa, bilo umjetnom sintezom, takve preparate, koji mogu pomoći ili pače nadomjestiti unutrašnju sekreciju pojedinih naših žlijezda. Običaj je hormone nazivati po žlijezdi, koja ih produkuje i to zato, što je kemizam pojedinih hormona najvećim dijelom još potpuno nepoznat. Nas interesuje, dakako sa stajališta deskriptivne biokemije, u prvom redu upravo taj kemizam! Zato ćemo navratiti našu pažnju pojedinim hormonima uglavnom toliko, koliko je njihov kemizam proučen. U tom obziru istaknućemo, da ima naučenjaka, koji drže, da kemizam jednoga hormona može biti i vrlo prost. Tako na pr. ubraja engleski farmakolog W. Mitchell Stevens pače i sam jod, što više i njegov ion među vitamine, dotično među hormone. Mi ćemo ukratko promotriti hormone ovim redom:

a) Hormon nadbubrežne žlijezde. Jedan od najpoznatijih u kemijskom, fiziološkom i terapeutskom pogledu i najproučeniji je hormon adrenalin. On je inkret

srži nadbubrega, odakle je prireden u čistu stanju. Poznamo tačno nesamo njegovu empirijsku formulu, nego je ta empirijska formula i sintezom provjerena. Sintetski produkat nazvan je suprarenin. Prema tome dajemo adrenalinu i suprareninu jednaku strukturnu formulu, i to ovu:



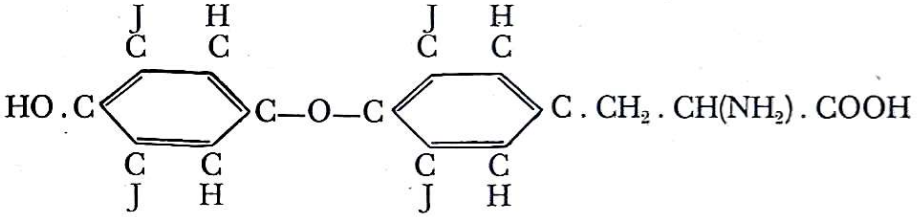
Prema tome adrenalin je dioksifeniletanolmetilamin. Već u malenim koncentracijama pokazuje adrenalin sposobnost da suzuje krvne kapilare i prema tome zaustavlja krvarenje. Interesantno je, da je po svom djelovanju u tom smjeru poznat i jedan alkaloid, koji se prema tome čini, da je analogan adrenalinu u kemijskom i farmakološkom obziru. To je alkaloid efedrin, koji ima ovakvu strukturu:



Prema tome je efedrin fenilpropanoletilamin. Karakteristično je za taj alkaloid, dotično za njegovu racemičnu smjesu, koju zovu u trgovini racedrin, da razvijaju svoje djelovanje u našem organizmu, za razliku od adrenalina, također i uzimani peroralno. Povrh toga racedrin utječe trajnije negoli hormon adrenalin. Još ćemo spomenuti, da je adrenalin, dotično suprarenin, hormon iz srži nadbubrega. U novije vrijeme ističu, da ima i u kori nadbubrega jedan hormon, na-

zvan kortin ili interenalin, koji također djeluje terapeutski, naročito kod Adisonove bolesti. Priroda toga hormona još je potpuno nepoznata.

b) Hormon žlijezde štitnjače (Glandula thyreoidea). Već smo često puta spominjali, da u toj žlijezdi, koja je također poznata po svojoj unutrašnjoj sekreciji, ima organski vezana joda. To je konstatovao još 1896. god. Baumann. Neko 20 godina iza toga izolovana je iz žlijezde štitnjače djelotvorna njena supstanca i nazvana tiroksin. Harrington i Barger drže, da je tiroksin tetrajodparafenilni etar, što više, njima je pošla za rukom i sinteza toga spoja, kojemu daju prema tome ovu strukturu:



Kod pobližega istraživanja količine organski vezanoga joda u žlijezdi štitnjači izašlo je na vidjelo, da je samo 15% od ukupne količine organski vezanoga joda u obliku tiroksina, zatim da 7% od toga joda otpada na dijodtirozin, t. j. na derivat nama poznate aminokiseline tirozina (zovu ga još i jodgorgonska kiselina), a preostatak, t. j. 78% organski vezanoga joda nalazi se u još nepoznatom organskom sklopu. Umjetni tiroksin uzet per os ne utječe kod poremećaja u žlijezdi štitnjači onako povoljno, kao obični prah, priređen od prirodne žlijezde štitnjače. Sve je to razlog, da tiroksin, a jednako tako i dijodtirozin (jodgorgonska kiselina) nijesu jamačno jedini hormoni žlijezde štitnjače. Zato u terapeutske svrhe u današnje dane služi većma preparat načinjen iz žlijezde štitnjače, negoli spomenuti sam tiroksin.

c) Hormon pankreasa. Vrlo velika raširenost sladorne bolesti i povoljno djelovanje jednoga hormona, izvađenoga iz pankreasa, doveli su taj hormon u centar naučnoga

interesa. On je nazvan insulin. S kemijskog stajališta interesantno je, da djelovanje insulina ide donekle paralelno s količinom takvoga sumpora u tom pripravku, koji se može lako iz njega odijeliti. Uspjelo je načiniti pače i kristale toga hormona, koji sadržavaju u jednom mg 25—40 internacionalnih jedinica. Zato su otprilike po snazi djelovanja triput koncentrovaniji, spram osnovnog preparata, što je kao vanredno čist uzet za internacionalnu jedinicu. Iz toga kristalinskog insulina dobiveno je 5 aminokiselina kod hidrolize i to cistin, tirozin, arginin, histidin i leucin. Zato drže, da je kristalinski insulin tijelo proteinskoga karaktera, koje ima empirijsku formulu: $C_{45}H_{69}O_{14}N_{11}S + 3\ H_2O$. Proteinska priroda insulina razlog je, da taj preparat ne razvija svog utjecaja uziman per os. Jednako tako nema zasada nade, da bi moglo uspjeti sintetski prirediti tvar, koja bi bila identična sa čistim insulinom. Drukčije u terapeutskom pogledu insulin se pokazao nesamo kao tijelo, koje povoljno utječe kod sladorne bolesti, nego i kod drugih bolesti. Naročita pažnja upravljena je danas u tom smjeru, da preparati insulina ne gube stajanjem na svojoj djelatnosti.

Insulin nije jamačno jedini hormon iz pankreasa. U novije vrijeme otkrivena su još dva, koja se odlikuju po svom utjecaju na regulaciju srčanoga ritma. Kemizam tih hormona još je potpuno nepoznat.

d) Seksualni hormoni. Od njih je u pročelju interesa ženski seksualni hormon, t. j. hormon iz ovarija, koji je otkrio Biedel i nazvao ga hormovar. Iz ovarija, placente ili iz urina trudnih ženki dobiveni taj hormon, kod kastriranih ženki može izazvati nagon za parenjem. S tim hormonom pošlo je za rukom poremećeni ciklus menstruacije nanovo zapodjeti i držati pravilno u tijeku. Jednako tako utječe taj hormon povoljno kod mnogobrojnih klimakterijskih poremećaja. Naročito je interesantno, da on djeluje pače i kod potpuno nerazvijenih ovarija. Pošlo je za rukom pratiti količinu seksualnoga hormona u krvotoku i tako kvantitativno ispitivati njegovo djelovanje.

Nas interesuje kemijska i fizičko kemijska strana toga hormona. On se nalazi u lipoidnoj frakciji ovarija i placente

i to u onoj, koja se ne može saponifikovati. U toj se nalaze i vitamini topljivi u masti. Taj je hormon dosta stabilan i s obzirom na utjecaj kiselina, lužina i povišene temperature. Oksidacijska sredstva već ga lakše mijenjaju. Vanredno se lako adsorbuje na koloidski materijal, pa ga je poradi toga vrlo teško izvaditi u čistu stanju iz organa i tkiva, u kojima se nalazi. To je i razlog, da taj hormon nije kemijski tačno proučen. U najnovije vrijeme tvrde neki istraživači, da su taj hormon izolovali u kristalinskom obliku iz mokraće trudnih ženki. Empirijska mu je formula: $C_{24}H_{32}O_3$, pa ima nade, da će naskoro biti određena i njegova strukturska formula.

e) Hormoni hipofize. Navedeni seksualni hormon iz ovarija je specifični ženski seksualni hormon. Na mužjake nema pozitivna utjecaja, što više njegovo je djelovanje antimaskulino, t. j. njime je pošlo za rukom kod životinja dovesti do atrofije muških spolnih organa. No uspjelo je otkriti jedan hormon u prednjem režnju hipofize nazvan prolan, koji je također seksualni hormon, ali nije specifičan, već povoljno utječe na razvitak muških i ženskih spolnih organa. Samo što se razlikuje naročito od hormona iz ovarija time, da ovarijski hormon utječe i na ženske individuume, koji nemaju ovarija, dakle na kastrirane ili infantilne, dok prolan može da stupi u akciju samo onda, ako su ti organi prisutni, pa ma i zakržljali. To nije jedini hormon iz prednjega režnja hipofize. Ondje ih ima nekoliko, koji utječu u smjeru razvitka što ranije spolne zrelosti, ali i u drugim smjerovima. O njihovu kemizmu nije gotovo ništa potanje poznato.

U stražnjem režnju hipofize otkriveni su također hormoni, i to naročito dva. Podvrgne li se iscrpina stražnjega režnja hipofize, dobivena spomoću ledena octa, frakcionovanom taloženju etrom i petrolnim etrom, to uspijeva odijeliti dva hormona. Jedan od njih nazvan je tonefin i ima sposobnost, da povećava krvni tlak, a drugi utječe na uterus, i nazvan je orastin. Pobliže o njihovu kemizmu nije još danas ništa poznato. Drže, da je orastin ona komponenta hipofizina, koja i u hipofizinu utječe na uterus. Zato između hipofizina i orastina nema bitne razlike. No hipofizin ne povećava tlak krvi!

Iz svega toga razbiramo, da hormoni hipofize uvelike potpomažu u seksualnim i porođajnim neurednostima. Zato ih dakako priređuju i vade u terapeutske svrhe iz hipofize. I kod nekih drugih poremetnja, na pr. kod t. zv. abnormalnoga žeđanja i prema tome izlučivanja abnormalnih količina mokraće (diabetes insipidus!) pokazali su hormoni hipofize povoljno djelovanje.

Tako smo ukratko spomenuli nekoliko najznatnijih hormona, pa smo ujedno razbrali, da su oni mnogo svestranije proučeni po svom fiziološkom utjecanju, negoli po svom kemijskom sastavu, koji je kod mnogih, kao i kod vitamina, još potpuno zavijen u tamu.

FERMENTI ILI ENCIMI.

1. KAKO JE NAUKA O FERMENTIMA PREŠLA U KEMIJU ENCIMA. Kod proučavanja pojedinih skupina organskih spojeva u živim bićima mi smo već češće spominjali utjecanje fermenata na te spojeve. Što više, već smo u organskoj kemiji, kod tehničke pripreme nekih spojeva upoznali, da kod te pripreme tehnika iskorišćuje prirodna pomagala, živa bića i njihove sastojine, različne gljivice, štono ih zovemo fermenti. Tako smo kod fabrikacije spirita govorili o dijastatskim fermentima, o kvaščevim gljivicama i u njima sadržanom fermentu zimazi, a kod pripreme masnih kiselina iz masti o upotrebi fermenta iz ricinusovih sjemenaka, lipaze, u tu svrhu. Pristupićemo sada napokon i bližem upoznavanju tih osobito znatnih faktora kod kemijskih promjena u živim bićima, što ih nazivamo f e r m e n t i i l i e n c i m i. I to, prikazaćemo najprije, kako je nauka o fermentima postepeno prešla u kemiju encima. Ipak ćemo prije toga reći nekoliko riječi o značenju fermenata uopće!

Glavna organska kemijska građa živih bića, t. j. masti, ugljikovi hidrati (sladori) i proteini kemijski su spojevi, koji su osobito karakterizovani time, da su im molekule relativno vrlo v e l i k e, t. j. da su građene od znatnoga broja atoma i atomskih skupina. Upravo poradi toga lako se raspada spomenuti organski materijal u prostije organske spojeve manjih molekula i napokon u anorganske, a to su voda (H_2O), ugljični dvokis (CO_2) i amonijak (NH_3). Tako smo upoznali kao prostije organske spojeve, koji izgrađuju masti, glicerin i masne kiseline, dalje dekstrozu (glukozu) kao slador, koji izgrađuje molekule komplikovanih ugljikovih hidrata, na pr. skroba, glikogena i celuloze, i napokon aminokiseline kao organske kemijske opeke najznatnijega materijala živih bića, proteinâ.

Razgradivanje ili raspadanje masti, ugljikovih hidrata i proteina vrši se neprestano u živim bićima, sad samo do prostijih organskih spojeva, sad opet do posljednjih anorganskih raspadajnih, prije spomenutih produkata. No to se razgrađivanje može provesti i umjetno u laboratoriju. Mi možemo kemijskim sredstvima rastaviti masti, ugljikove hidrate i proteine u njihove sastojine, u organske spojeve, a jakim oksidacijskim sredstvima možemo iz njih dobiti i anorganske spojeve, a to su CO_2, H_2O, NH_3 itd.

Jedna je zanimljiva razlika izmedu pomagala, kojima razgrađuje organizam svoju građu, i kako to čini organska kemija. Kako smo već češće spomenuli, organska kemija upotrebljava u tu svrhu jake kiseline i baze, radi kod znatno visoke temperature, t. j. mora za rastvaranje organske građe živih bića upotrebiti znatne količine energije. Naprotiv u organizmu teku procesi raspadanja organske građe sve do prostih anorganskih spojeva kod relativno niske temperature i bez jakih kiselina i lužina. U našem tijelu na pr. izgara mast sasvim lijepo u CO_2 i H_2O, oslobađajući kod toga znatnu količinu topline, koja nas grije, a taj se proces zbiva kod temperature od neko + 37° C; dok van organizma možemo spaliti ili sagorjeti mast u CO_2 i H_2O tek kod temperature od neko + 300° C.

Tako je to kod rastvaranja, razgrađivanja, disimilacije i oksidacije masti, ugljikovih hidrata i proteina!

Razlika između živih bića i metoda njihova kemijskoga rada i onda metoda i putova organske kemije izbija još jače i jasnije s obzirom na izgrađivanje, na sintezu i asimilaciju spomenutih najznatnijih skupina organskoga kemijskoga materijala živih bića.

Fakat je, da to izgrađivanje polazi organizmima sasvim lako za rukom, u prvom redu bilju, koje iz prostih anorganskih spojeva tla i uzduha izgrađuje spomenutu organsku građu. I to, opet im i procesi sinteze teku bez učešća jakih kemijskih agencija i bez upotrebe znatnije količine energije.

Organska kemijska sinteza približila se na ljestvici umjetno načinjenih produkata već u blizinu najkomplikovanije organske kemijske građe živih bića, pa je jamačno samo pitanje vremena, kada će trud njen biti okrunjen završnim uspjesima. No putovi, metode, kojima organska sintetska kemija dolazi do umjetnih produkata, sasvim su drugi, nego putovi živih bića. Koliko se to uopće može kazati, jer su nam putovi sinteze masti, ugljikovih hidrata, a osobito proteina u živim bićima još vrlo slabo ili gotovo nikako poznati. No i koliko su nam poznati, razbiramo, da živa stanica radi s posebnim sredstvima, što ih slabo ili nikako još danas ne upotrebljava u svom radu organska sintetska kemija.

Jedno je znatno sredstvo zapazila biokemija u radu živih bića kod njihovih analiza i sinteza, a to su fermenti ili encimi. Vrijedno je zato, da se malo pobliže upoznamo s utjecajem tih agensa, jer pogled u pravu prirodu fermenata ili encima otkriva nam mnogo od mistične stvaralačke i razaralačke moći žive stanice. Dakako da je nauka o fermentima ili encimima još u svome početku, ali i ono malo, što se zna o tako prozvanim faktorima u kemijskom utjecaju živih bića, pripada među naročito vrijedne tekovine kemijske i fiziološke nauke. Rad u tom području tako je intenzivan, da se u najnovije vrijeme osnivaju posebne institucije samo za istraživanje fermenata i njihovih učinaka.

Najprije ćemo prikazati na poznatom procesu alkoholskoga vrenja, koje se uglavnom sastoji u raspadanju sladora u alkohol i ugljični dvokis utjecajem kvasca, kako su se razvijala shvaćanja o prirodi i utjecaju kvasca u tome procesu, tijekom historijskoga razvitka kemijske nauke, sve do današnjih dana. Kvasac je naime takav agens, koji pripada među fermente ili encime, pa se lijepo razbira na proučavanju alkoholskog vrenja, što je sve nauka shvaćala pod fermentima ili encimima, i kako je nastojala objasniti njihovo djelovanje. Ujedno je proces alkoholskoga vrenja još i danas predmet naučnog rada i istraživanja, jer još ni danas nije uspjelo objasniti potpuno, što se sve i kako se zbiva kod toga drukčije praktično svestrano iskorišćenoga procesa.

Evo, kako se stvar razvijala!

Proces alkoholskoga vrenja bio je ljudima poznat već od davnine. Što više, već je 1680. god. Holandez Leuwenhoek,

obretnik primitivnoga mikroskopa i pronalazač infuzorija, opazio u kvascu sferička i jajasta tjelešca, koja su ga podsjećala na mikroorganizme. No svestranije proučavanje alkoholskoga vrenja počelo je tek s osnutkom moderne kemije, pa su se njime pozabavili mnogi znameniti kemičari i fiziolozi počevši od Lavoisiera (1743.—1794.) do danas.

Dva su se shvaćanja toga problema vrlo žestoko borila za vrijeme čitavoga razvitka kemijske nauke pa sve do pod svršetak 19. stoljeća, sve do Buchnerova otkrića 1898. god., o kojem će naskoro dalje biti govora. Jedno od tih shvaćanja zastupalo je i zastupa, da je alkoholsko vrenje jedino kemijski proces, i da kod njega ne dolaze u obzir život i životni procesi eventualno nazočnih organizama. Prema drugome pak shvaćanju, upravo je život kvasca uzročnik i glavni faktor procesa vrenja.

Sve do 1830. god. navraćali su pojedini istraživači pažnju produkciji alkohola i ugljične kiseline, i to u vezi s kisikom iz uzduha i s oksidacijom sladora. Tako na pr. kaže veliki Lavoisier: »Alkoholsko vrenje sastoji se u tom, da se slador — a to je jedan spoj s kisikom ili oksid — rastavi u dva nova tijela. Sada se prvo od tih tjelesa na račun drugoga oksiduje, i tako nastaje ugljična kiselina, a drugo se tijelo u korist prvoga redukuje i time se iz njega stvara alkohol, tvar, koja zapaljena gori. Kad bismo mogli ta tjelesa opet združiti, mogao bi se iz alkohola i ugljične kiseline prirediti slador!«

Tek 1830. god. upotrebljavaju kod proučavanja alkoholskoga vrenja Cagniard-Latour, a nakon njega Schwann, mikroskop, i dolaze na osnovi mikroskopske pretrage kvasca do uvjerenja, da je kvasac živo, organizovano biće. Zrnca pivskoga kvasca nalik su im na neke već poznate člankovite gljivice, pa zato pravilno zaključuju, da je i kvasac bez sumnje takva gljivica, dakle mikroskopski malena biljka.

No kemičari, na čelu im veliki Berzelius, nijesu se odmah oduševili za zaključke Cagniard-Latourove i Schwannove. U svom izvještaju o napredovanju prirodnih nauka za 1830. god. obara se Berzelius nemilo na istra-

živače, koji su tvrdili, da je kvasac biljka, dakle živo biće. On veli, da su Schwannovi zaključci takva »lakoumnost u zaključivanju«, kakvoj nema mjesta u prirodnim naukama, jer jednako onako, kako je on po mikroskopskom izgledu kvasca došao na misao, da je to živo biće, mogli bi odjednom i drugi ljudi doći do zaključka, da su živa bića i neki drugi neuledeni talozi, na pr. talog gline, koštane zemlje, kalcijeva karbonata itd., koji promatrani pod mikroskopom pokazuju često neke niti, sastavljene od kuglica. Pa dodaje podrugljivo: »Razumije se po sebi, da kemija sada treba da briše kvasac s liste kemijskih spojeva, jer to nije kemijski spoj, nego organsko tijelo, živo biće!«

Slika 69. Stanice kvasca znatno povećane.

Kritika Berzeliusova nosi na sebi jamačno biljeg raspoloženja onoga vremena, jer potječe upravo iz onoga doba, kad je Berzeliusovom učeniku, Fridriku Wöhleru (1828. god.), uspjela prva sinteza organskoga kemijskoga spoja iz anorganskih tvari, a za tu se sintezu Berzelius osobito oduševio i stupio u prve redove onih, koji su na osnovi toga rezultata organske kemije ustali protiv mišljenja, da kemijski spojevi u živim bićima nastaju djelovanjem posebne vitalne sile. Valja mu stoga oprostiti, što je tako površno prešao preko rezultata znamenitih istraživača, koji su mikroskopski proučavali prirodu kvasca, i to toliko većma, što je u tom istom izvještaju za 1830. god. iznio zanimljivu i tek poslije pravo shvaćenu ideju o analogiji između utjecaja kvasca na slador s utjecajem t. zv. spužvaste platine na vodikov peroksid (H_2O_2). Kao što naime spužvasta platina svojim prisustvom izaziva raspadanje vodikova peroksida u vodu i kisik, tako to čini i kvasac svojim prisustvom u sladornoj otopini. Ideja je ta tek u novije vrijeme došla do značenja u nauci o fermentima ili encimima, pa ćemo se poslije pobliže upoznati s njom.

Justus Liebig izjavio se također za kemijsko shvaćanje o vrenju, u posebnoj raspravi, izašloj u analima kemije

1839. god. U toj svojoj raspravi veli Liebig uglavnom ovo: Vrenje uopće, a jednako tako truhljenje i gnjiljenje treba uvrstiti pod isti princip. To su oksidacijski procesi, različni samo po stupnju oksidacije. Faktori, koji u tim procesima učestvuju, a zovemo ih fermenti, nijesu živa bića, dotično život njihov nije ni od kakve vrijednosti za pojavu, što je zovemo vrenje. Utjecanje fermenta treba svesti na mišljenje, da je to tijelo, koje se i samo lako raspada, pa onda taj proces raspadanja prenosi i na druge tvari, na pr. na slador, kad dođe s njime u doticaj u zgodnim prilikama. Prema tome fermenti vriju i sami, kao i tjelesa, što dolaze po njima u vrenje. Zato se fermenat za vrijeme vrenja ne množi, nego se pače smanjuje. »Koji su produkti — kaže Liebig od riječi do riječi — što se stvaraju kod te pretvorbe fermenata, nije još istraženo, samo se zna s obzirom na njihov sadržaj na dušiku, da se taj nalazi u provreloj tekućini kao amonijak.« Sami pak fermenti nastaju u biljkama, i to iz njihovih bjelančevinskih sastojina, premještanjem atomskih skupina u njima. Svojim raspadanjem, kod kojega se iz njih odjeljuje amonijak, daju fermenti poticaj za vrenje sladora!

Zanimljivo je, da su tako razvijena shvaćanja o vrenju bilo skoro općenito priznata — jamačno zbog velikoga autoriteta Liebigova — nesamo u Njemačkoj, nego i u Francuskoj.

Tek 1857. god. javljaju se epohalne radnje velikog Pasteura o vrenju. One su skupljene u opsežnoj raspravi: »Mémoire sur le fermentation alcoolique«, izašloj 1860. god. Ta rasprava pobjeđuje potpuno shvaćanja Liebigova, kraj svega žestokog otpora i napadaja Liebiga i njegovih pristaša na velikoga eksperimentatora.

Pasteur je ponajprije eksperimentski utvrdio, da su produkti alkoholskoga vrenja uz ugljičnu kiselinu i alkohol još i glicerin i jantarna kiselina, ali da nema amonijaka, koji je Liebiga doveo do njegova pogrešnog shvaćanja vrenja samoga fermenta. Ta pogreška o stvaranju amonijaka kod vrenja sladora nastala je tako, što su tek sredstva, upotrebljavana za dokazivanje nazočnosti amonijaka, oslobodila amonijak iz

bjelančevinskih tvari kvasca. Što se pak tiče učestvovanja kvasca kao fermenta, dolazi Pasteur do ovoga zaključka: Nikada neće nastupiti alkoholsko vrenje sladora, ako kod toga nijesu nazočne žive stanice kvasca. Obrnuto, kvasne se gljivice množe u prisustvu sladora, koji se nalazi u vrenju. Same stanice kvasca žive drukčije tako, da u povoljnim prilikama, s obzirom na temperaturu i vlagu, rastu na račun onih tvari, koje izgrađuju njihovo tijelo, a kod toga oslobađaju nešto ugljične kiseline, alkohola, glicerina i jantarne kiseline. Dođu li pak stanice kvasca u doticaj s vodenom otopinom sladora, kod povoljne temperature, to one nastavljaju svoj život i rastu jednako kao i prije, ali je u tom slučaju njihovo rastenje i njihov razvitak mnogo energičniji; zbog prisustva sladora količina je njihova života vanredno porasla. Porasla je pak zato, jer raspadanjem sladora oslobođena energija stupa u akciju u životnim procesima kvasnih gljivica. »Kemijski proces vrenja uglavnom je takva pojava, da prati životni proces kvasca, zato se vrenje s njim počinje i svršava: alkoholsko vrenje bez organizacije, razvitka i množenja kvasca u isto vrijeme, t. j. nastavka života njegova, ne može opstojati. Svi rezultati mojih radova dovode me sasvim protivnim shvaćanjima, nego što su Liebigova i Berzeliusova.«

1861. god. dopunio je Pasteur svoje shvaćanje alkoholskoga vrenja još jednim znatnim dodatkom, naime, da kvasac može i bez kisika iz uzduha živjeti i množiti se, i to zato, jer on oduzima sladoru potreban kisik, pa se slador kod toga raspada u ugljični dvokis i alkohol. Imaju li kvasne gljivice dosta slobodna kisika iz uzduha na raspolaganje, to ne izazivaju vrenje sladora.

Liebig je velikim elanom i samosviješću branio svoje shvaćanje protiv Pasteura. Između ostaloga veli, da je stara vitalna sila prošloga stoljeća u modernom ruhu iskrsla i da objašnjava pače sasvim proste kemijske procese. Zatim kaže: »Pitamo li istraživače s mikroskopom, što je upravo fermenat alkoholskoga, mliječno kiselog, maslačnog kao i drugih vrenja, to dobivamo kao odgovor ime jedne vrste gljivica!«

No činjenice su se sve većma množile u korist Pasteurovih shvaćanja, i tako je Liebigovo mišljenje sve većma gubilo na terenu, premda su mnogi njemački kemičari, kao na pr. znameniti Baeyer, nastojali izmiriti i tako opravdati Liebigovo shvaćanje vrenja nepobitnom činjenicom, da je kvasac živo biće. No Pasteur im još jednom (1875. god.) dovikuje: »Vrenje je posljedica života bez uzduha, života bez kisika. Općenitije: Svako živo biće, svaki organizam, svaka stanica, koja je sposobna, da vrši kemijsku radnju, a da se kod toga ne služi slobodnim kisikom iz uzduha, izaziva pojavu vrenja. Drugim riječima, vrenje nije ništa drugo, nego posljedica posebna načina života, hranjenja i asimilacije, a taj se od načina života i hranjenja sviju živih bića razlikuje time, da se ona sagorijevanja, što ih uzrokuje kisik, udisan iz uzduha, naknađuju toplinom oslobođenom raspadanjem tvari (na pr. sladora) s kisikom u vezanu stanju. Te se upravo tvari mogu nazvati sposobnima za vrenje uopće.«

U to je doba Pasteurova teorija vrenja dosegla svoju kulminaciju.

Naskoro se naime počinju javljati shvaćanja, koja se ne zadovoljavaju ni Liebigovim ni Pasteurovim objašnjavanjem vrenja. Napokon je i za nauku o fermentima i encimima najznatnije otkriće, koje je pošlo za rukom spomenutom već kemičaru Eduardu Buchneru.

Buchner je naime kvasne gljivice najprije trenjem s pijeskom razmrvio, dakle usmrtio, a onda istisnuo iz njih jakim tiskalom sok. Taj pak sok može sam za sebe, bez prisustva živih stanica kvasca izazvati vrenje sladora. Na osnovi toga u nauci je o vrenju održalo pobjedu shvaćanje, da je vrenje kemijski proces, koji nije bitno vezan za život uzročnika vrenja. Time je ujedno nauka o fermentima ušla u novu fazu, nazvanu kemija encima. Prije negoli se upoznamo s najznatnijim tečevinama te nauke, istaknućemo još i to, da pitanje alkoholskoga vrenja nije s Buchnerovim otkrićem privedeno kraju. U najnovije vrijeme pojavili su se ozbiljni zastupnici nauke, i oni jasno ističu znatnu razliku između utjecaja Buchnerova soka iz

kvasca (zimaze) i samih živih kvasnih gljivica na jakost alkoholskoga vrenja. Među njima nalazi se i naš jugoslavenski fiziolog, profesor beogradskog univerziteta, učenik francuskih fiziologa, Ivan Đaja.

2. ENCIMI KAO KATALIZATORI. Time, što je nauka o fermentima prešla u kemiju encima nije dakako prestala voditi brigu o organizmima, koji kao takvi djeluju kao encimi. No u prvom redu je navratila pažnju samim encimima. Jedan od predstavnika moderne kemije encima H. Euler definuje encime ovako: »Encimi ili neorganizovani fermenti nazivamo tvari iz biljnih i životinjskih organizama, koje su tvari još nepoznata kemijska sastava i konstitucije, no koje najprije u organizmu, a zatim također i nezavisno od organizma i stanice iz koje potječu, pospješuju kemijske reakcije. Pojam encima podređen je zato mnogo općenitijem pojmu katalizatora.«

Mi smo o katalizi i katalizatorima govorili već u više navrata u našoj anorganskoj kemiji, naročito kod platine i njenih koloidskih modifikacija. Na ovome mjestu istaknućemo još neke karakteristične pojave kod katalize zato, da ih možemo što bolje dovesti u vezu s encimima kao katalizatorima.

Ponajprije smo istakli, da katalizatori utječu na brzinu kemijskih reakcija. Što je brzina jedne kemijske reakcije, i kako je možemo izračunati, prikazali smo i u našoj organskoj kemiji, kod saponifikacije i esterifikacije. Katalizatori, bili oni anorganski, bili oni organizovana podrijetla, t. j. encimi prema prije iznesenoj definiciji, mogu dakle da stupe u akciju samo kod takvih kemijskih procesa, kod kojih možemo govoriti o njihovoj brzini. To su pak upravo mnoge biokemijske reakcije, u prvom redu hidrolize organskoga kemijskog materijala, kod kojih se — kako znamo — u prisustvu vode, velike molekule postepeno raspadaju u sve manje i manje molekule. Encimi, kao katalizatori, utječu na brzinu reakcije, ali ne mogu, kao što ni katalizatori uopće, da pomaknu tačku ravnoteže u dotičnoj reakciji niti na jednu niti na drugu stranu. Oni ne unose novu energiju u sam sistem, nego pridonose, da energija, koja je na raspolaganje, može što prije

dovesti reakciju u stadij mirovanja, t. j. do tačke ravnoteže. Zato smo zgodno poredili ulogu katalizatora kod kemijskih reakcija s ulogom ulja kod mehaničkih strojeva, kako je to već davno istakao fizički kemičar W. Ostwald.

Karakteristično je za katalizatore, da oni ostaju nakon svršene reakcije u nepromijenjenu stanju. Ima čitav niz primjera, iz kojih razbiramo, da dolazi do prolaznoga spajanja između katalizatora i tvari, na koju katalitično utječemo. Tako je na pr. osobito podesan spoj za proučavanje katalizatora vodikov peroksid (H_2O_2). On je osobito podesan u tu svrhu zato, što je to jedna prosta molekula, koja se sama po sebi polako i neznatno raspada, otpuštajući nascentni kisik. Između mnogih katalizatora, koji mogu pospješiti to raspadanje, služi i kalijev jodid (KJ). Njegov utjecaj zamišljamo kod te reakcije ovako:

$$H_2O_2 + KJ = H_2O + KJO$$
$$2\,KJO = 2\,KJ + O_2$$

Iz toga razbiramo, da kalijev jodid, kao katalizator, u ovoj reakciji prolazno najprije prelazi u kalijev hipojodit (KJO), a tek na svršetku reakcije javlja se u svojem prvotnom obliku.

Slično kao u tom slučaju, događa se i sa sumpornom kiselinom kod pravljenja etra iz sumporne kiseline i običnoga alkohola. Kod toga procesa veže se također sumporna kiselina prolazno za alkohol, ali na završetku reakcije izlazi iz te veze u prvotnom svom obliku i tako samo posreduje kod postanja etra ($C_2H_5 . O . C_2H_5$) iz običnoga alkohola ($C_2H_5 . OH$). Jednako tako zamišljamo sebi i kod mnogih encimatskih reakcija, da dolazi do prolaznoga združenja encima i supstrata, a tek na svršetku reakcije, da egzistuju samo novo nastali produkti i izvjesni slobodni encimi.

Rekli smo, da encimi vrlo često utječu na hidrolitsko rastvaranje organskih spojeva velikih molekula. Poredimo li u tome obziru utjecanje katalizatora i utjecanje encima, to ćemo naići na sličnost, ali ne na potpuno kvantitativno poduda-

ranje. Tako na pr. znamo, da možemo običan slador ili saharozu invertovati i razrijeđenom kiselinom, kao katalizatorom, a također i izvjesnim encimima. Promatramo li tu inverziju spomoću katalizatora kvantitativno i pokušamo li je označiti matematskim jednadžbama, to ćemo dobiti fizičko kemijski tijek monomolekulske reakcije. To će reći, označimo li s A samu saharozu, sa C_A njenu koncentraciju, to će brzina inverzije spomoću katalizatora biti iskazana ovako:

$$v = \text{brzina} = \frac{dC_{A'}}{d_t} = k' . C_{A'}$$

Naime koncentracija je invertovane saharoze u određenu vremenu C_A, pa nam vanredno maleno povećanje te koncentracije predočuje diferencijal dC_A'. To je povećanje nastalo u vrlo malenu vremenskom intervalu, što nam ga označuje diferencijal d_t. Zato je povećanje koncentracije produkata inverzije u jedinici vremena — a to je brzina inverzije — iskazano kvocijentom:

$$\frac{dC_{A'}}{d_t}$$

Taj kvocijenat je zavisan od jedne konstante, zovemo je konstantom brzine (k'), i od još nazočne količine neinvertovane saharoze (C_A).

Označimo li početnu koncentraciju saharoze s *a* (to je dakle koncentracija u vremenu $t = 0$), a označimo li koncentraciju invertovane količine saharoze s *x*, to ćemo prema prije navedenome dobiti za brzinu inverzije ovaj matematski oblik:

$$v = \frac{dx}{dt} = k' . (a - x)$$

Integracijom te diferencijalne jednadžbe dobićemo:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Između dva određena pak vremena iznosiće konstanta brzine inverzije:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

Tako određena konstanta vrijedi kod inverzije saharoze kiselinom kao katalizatorom! Podvrgnemo li saharozu encimatskoj inverziji, to se ona neće moći potpuno označiti prije navedenim matematskim jednadžbama za monomolekulsku reakciju. Tome je razlog, u jednu ruku, jamačno u tome, što produkti nastali hidrolizom usporuju brzinu reakcije, a u drugu ruku, što je inverzija encimima reverzibilski proces, pa je upravo na osnovi toga došlo do realizovanja encimatskih sinteza, t. j. spomoću istoga onog encima, koji utječe, na pr. kod hidrolize saharoze, pošlo je za rukom sintetizovati saharozu iz njenih komponenata, t. j. iz desne glukoze i lijeve fruktoze. Mi se nećemo upuštati u matematske korekcije prednjih jednadžbi zbog navedenih razloga, ali ćemo napose govoriti o encimatskim sintezama, jer su one od vrlo velika biokemijskoga značenja.

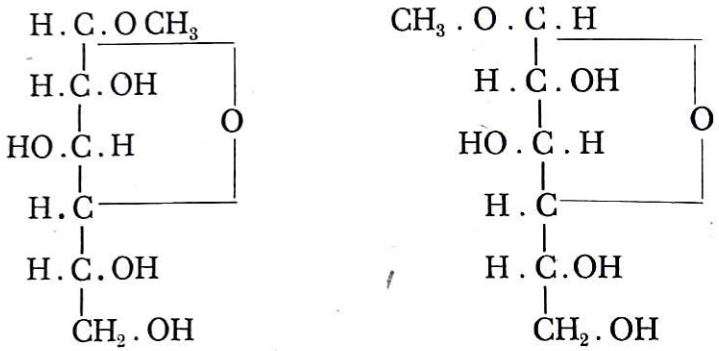
Dalje za mnoge nam je katalizatore poznato, da su koloidske prirode; tako je na pr. koloidska platina jedan od najpoznatijih katalizatora. Kemijska priroda encima danas je još vrlo slabo poznata, što više, gotovo ni za jedan encim, kojim se služimo u našim istraživanjima, ne možemo kazati, da je potpuno čisto i jedinstveno tijelo. Zato još uvijek sve naše znanje o encimima skupljamo u području njihova djelovanja. Tek za neke od njih, kao što je to na pr. Willstätterova saharaza, možemo kazati, da je to dušikov spoj, u kojem nema ni proteina ni ugljikovih hidrata. Drukčije je jamačno većina encima proteinske prirode, dotično oni se ne mogu odlučiti od proteina, pa zbog toga zavisi i njihovo utjecanje od toga sastava.

Budući da su proteini tipski koloidi, to dakako ima njihov koloidski karakter znatnu ulogu i kod encima. O svojstvima koloida bilo je potanje govora u posebnom poglavlju, pa poradi toga ondje prikazane pojave i karakteristična djelovanja koloida vrijede također dijelom i za encime kao koloide. No ipak spram katalizatora, kao koloida, izlaze kod encima na vidjelo izvjesne karakteristične razlike. Tako su u prvom redu encimi vrlo osjetljivi prema različitim fizičkim i kemijskim utjecajima. Velika većina encimâ bude razorena između 50—70° C. Samo malo njih sadrži svoje karakteristično djelovanje nakon kratkoga kuhanja. Obično ima svaki encim svoj temperaturski optimum. Nadalje, kiseline i lužine već u slabim koncentracijama trajno sprečavaju utjecaj encima. U vanredno malenim koncentracijama, naročito kiselinâ, pokazuje se povoljan utjecaj na djelovanje nekih fermenata, kako je to na pr. potanje proučavano kod djelovanja fermenta u našem želučanom soku (pepsina), pod utjecajem vodikovih ionata. Jednako tako utječu škodljivo na encime, u iole jačim koncentracijama, alkohol, kloroform, mnoge druge organske tvari, a naročito soli teških kovina. Što više, encimi propadaju već samim stajanjem. Sve su to pojave, koje, u jednu ruku, zavise od koloidske prirode encima, a u drugu ruku, od njihove kemijske labilnosti. S koloidskom njihovom prirodom dovode se u vezu i adsorpcione prilike kod fermenata, pa je izrečena misao, da je encimatska kataliza samo jedan specijalni slučaj adsorpcione katalize uopće.

No nada sve razlikuju se fermenti ili encimi od anorganskih katalizatora po svojoj specifičnosti. Treba se samo sjetiti, kako koloidska platina može da vrši svoju katalitičnu ulogu kod najrazličnijih reakcija i najrazličnijih tjelesa. Naprotiv nauka o fermentima ili encimima iznosi na vidjelo, da pojedini encimi utječu samo na izvjestan, kemijski određen supstrat. Tako smo čuli za lipolitske fermente, koji utječu samo na masti, dijastatske fermente, koji utječu samo na ugljikove hidrate. No nesamo to; kad budemo upoznali pojedine encime, mi ćemo vidjeti, da svaki ugljikov hidrat ima svoj specifičan encim, koji može na nj utjecati. Jednako je tako i kod fermenata, koji utječu na proteine, glukozide itd.

Ta specifična sposobnost encima bila je dakako predmet mnogih istraživanja u području encima sa zadatkom, da se nađe izvjesna veza između supstrata i encima, koja bi trebala

da bude odgovorna za specifičnu sposobnost encima. Izmedu mnogobrojnih radova u tome području istaknućemo naročito nastojanje E. Fischera. On je istraživao takve supstrate, kod kojih je tačno poznata unutrašnja struktura, pa je našao, da izvjesni encimi utječu na takve strukturski analogno građene supstrate. Tako je na pr. E. Fischer konstatovao za dva vrlo srodna glukozida, da im treba dati ovakvu strukturu:



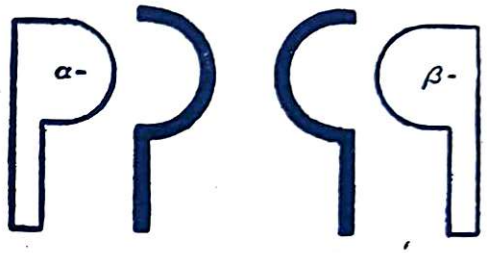
α-metil-d-glukozid

β-metil-d-glukozid

Utjecajem fermenata raspadaju se ti glukozidi na metilni alkohol i grožđani slador. No kod proučavanja, kojim se fermentima to vrši, konstatovano je, da α-oblik stvara navedene produkte fermentom iz kvaščevih gljivica, dok na β-oblik taj fermenat ne može da utječe. Naprotiv nama poznati fermenat emulzin iz gorkog badema, utječe tako samo na β-oblik, dok α-oblik ostavlja neoštećen.

Na osnovi takvih i sličnih konstatacija zaključio je E. Fischer, da jamačno ima izvjesna korespondencija između unutrašnje strukture supstrata i nama nepoznate unutrašnje strukture encima, koji može utjecati na taj supstrat. Takva korespondencija uvjet je za utjecanje encima na taj supstrat. Stvar možemo sebi predočiti otprilike ovakvom slikom (vidi sliku!). Ta ideja E. Fischera biokemijski je vrlo vrijedna s razloga, što su mnoge prije nerazumljive i mistične pojave time objašnjene. Tako su na pr. biolozi našli, da se izvjestan infuzorij jedne stanice hrani samo izvjesnim algama, dok druge, ovima prilično srodne alge, ostavlja na miru. Budući

da se hrani algama poznatim pod imenom Spirogyra, nazvana je ta ameba Vampyrella Spirogyrae. Na osnovi te pojave za-



Slika 70. Strukturska korespodencija između supstrata i encima.

ključio je poznati fiziolog Bunge, da ta ameba od jedne stanice ima u sebi posebnu, tako rekavši psihičnu moć, kojom prepoznaje pojedine alge i izabire sebi za hranu samo one, koje joj najbolje prijaju. Sa stajališta moderne kemije encima možemo danas mirno reći, da ta ameba ima u svojoj protoplazmi takve fermente, koji su po svojoj unutrašnjoj strukturi tako udešeni, da zahvaćaju u strukturu hranljivoga materijala, kakav se nalazi u stanicama alge imenom Spirogyra, t. j. da taj fermenat i supstrat odgovaraju prema riječima E. Fischera jedan drugome onako otprilike kao ključ i ključanica.

Naposljetku, još je jedna jasno određena razlika između običnih katalizatora i fermenata. Za mnoge je fermente dokazano, da stupaju u akciju tek onda, kad se nalaze u prisustvu izvjesnih tjelesa, koja sama po sebi nijesu fermenti. Ta pomoćna sredstva nazvana su kofermenti. Obično su kofermenti neorganske prirode. To su često puta mineralne soli ili kiseline. Kod potanjega proučavanja takvih kofermenata konstatovano je, da oni minimalno i sami utječu onako, kako utječe i sam fermenat, ali u zajednici s fermentom utjecanje jeste takvo, da je potrebna tek minimalna koncentracija kofermenta. No svi kofermenti ne pokazuju takvu aktivnost, a jednako tako nijesu poznati ni za sve fermente kofermenti.

Tako smo upoznali izvjesne sličnosti i razlike između anorganskih katalizatora i fermenata ili encima. Sad ćemo

pristupiti specijalnom proučavanju fermenata, dakako u najkraćim potezima.

3. NAJZNATNIJE SKUPINE ENCIMA, NJIHOVO UTJECANJE I NOMENKLATURA. Nauka o fermentima naglo se razvija iz dana u dan. Ona pokazuje, u jednu ruku, vanredno značenje encima kod svih biokemijskih promjena, a u drugu ruku, ukazuje ona na nove pojave, o kojima treba voditi računa kod objašnjavanja fizioloških procesa u organizmima. Sve je to razlog, da i razdioba fermenata i njihova nomenklatura pokazuje znatne razlike u vremenu svoga razvitka i da još nije definitivna. Pred nekih 20 godina mogli su se, tada poznati encimi, svrstati u jednu preglednu tabelu. U toj tabeli vidimo ponajprije samu reakciju, zatim supstrat na koji utječe izvjestan encim, zatim produkte nastale tom reakcijom, i ime toga encima. Evo te tabele:

Reakcija	Supstrat	Produkti	Encim
Hidroliza	masti	masne kiseline + + glicerin	lipaza
„	skrob, glikogen	maltoza, (dekstrin)	amilaza
„	inulin	fruktoza	inulinaza
„	glukozidi	glukoza + sladorni ili alkoholski preostatak	maltaza
„	fruktozidi	fruktoza + sladorni preostatak	invertaza
„	proteini	albumoze, peptoni	pepsin, papain
„	proteini, albumoze, peptoni, peptidi	peptidi, aminokiseline	tripsin, erepsin
„	mokraćevina	$CO_2 + NH_3$	ureaza

Reakcija	Supstrat	Produkti	Encim
Prenos kisika	peroksidi	redukcijski produkti + + O	peroksidaze
Raspadaj	vodikov peroksid	molekulski kisik + + voda	katalaze
Nepoznati procesi uz koagulaciju	kazein, fibrinogen	parakazein, netopljivi fibrin	himozin, fibrin-fermenat
Vrenje	mliječna kiselina	alkohol + CO_2	laktacidaza
Oksidacija	aldehidi	kiseline	aldehidaze

Iz te tabele razbiramo nekoje najznatnije encime i njihovo utjecanje na pojedine supstrate. Moderna kemija encima dijeli fermente u d v i j e glavne skupine. Fermenti prve skupine nazvani su h i d r o l a z e, a druge d e z m o l a z e. Mi ćemo redom promotriti najznatnije fermente jedne i druge skupine.

a) HIDROLAZE. Kako nam taj naziv kazuje, pripada u ovu skupinu velik broj onih encima, koji učestvuju kod pojave, što je poznamo kao hidrolizu, t. j. raspadanje molekula u vodenoj otopini. Hidrolaze dijele se obično prema supstratu u više skupina, pa ćemo ih promotriti ovim redom:

Fermente, koji rastvaraju e s t e r e, a najznatniji su prirodni esteri masti i ulja, zovemo e s t e r a z e i l i l i p a z e. Oni dijele estere u njihove komponente, t. j. u alkohole i u kiseline. Ti esteri mogu biti relativno prosti, kao što je na pr. etilni butirat. No oni mogu da budu i komplikovaniji, kao što su prirodne masti i ulja. U principu stupaju u tim prilikama u akciju encimi iste skupine, premda su prije encime, koji rastvaraju masti, nazivali posebnim imenom lipaze ili lipolitski fermenti. Što se tiče raširenja tih fermenata, oni su rašireni i u bilju i u životinjskim organizmima. Kod bilja obično se nalaze u sjemenkama. U našem pak organizmu nalaze se

esteraze u želučanu soku, u soku crijeva i pankreasa, a u malenim količinama i u svim organima i tkivima, na pr. u krvi. Među karakterističnim svojstvima životinjskih esteraza valja istaći njihovu topljivost u vodi i pojavu, da ih aktivišu u njihovu djelovanju na pr. anorganski fosfati, a od organskih spojeva naročito nama poznate žučne kiseline. Na potonjoj pojavi osniva se davno poznata činjenica, da naša žuč učestvuje kod probave masti. Od biljnih esteraza ili lipaza, poznat nam je encim, što se nalazi u ricinusovim sjemenkama, a tehnički ga iskorišćuju za razlučivanje neutralnih masti u njihove komponente, t. j. u glicerin i u stearinsku, palmitinsku i oleinsku kiselinu.

Druga velika skupina encima, vrstanih također među hidrolaze, jesu encimi, koji utječu na ugljikove hidrate. Zato ih obično nazivaju zajedničkim imenom karbohidraze. Tako je na pr. i u bilju, ali i u životinjama vrlo raširen encim maltaza, koji dijeli nama poznatu biožu maltozu u dvije molekule glukoze. Maltaza, ili kako je još zovu općenitije α-glukozidaza nalazi se naročito još i u kvascu, a u našem organizmu ima toga fermenta u svim probavnim sekretima, ali ne u želucu. Ima ga i u krvi, u limfi i ostalim organima. Zadatak je naime maltaze, da dovrši posao jednoga fermenta koji dijeli skrob i glikogen, dotično sve polioze i pripada u skupinu, koju bismo mogli nazvati polisaharaze i ima specijalno ime amilaza ili dijastatski fermenat. To je vrlo znatan i raširen fermenat, njemu pripada jedna od osnovnih uloga u mijenjanju materijala iz područja ugljikovih hidrata u svim živim bićima. Zato možemo reći, da je amilaza ubikvitski raširena, t. j. ona je normalna sastojina svake biljne i životinjske stanice. Mi smo taj fermenat već spominjali kod fabrikacije spirita, i istakli, da ga ima naročito u sjemenkama proklijala ječma. Takav ječam nazivaju slad, pa je u njemu amilaza najprije i otkrivena, a ujedno pripada među najprije upoznate fermente (otkrivena je 1833.).

U životinjskom organizmu služi amilaza naročito dvjema svrhama. U jednu ruku provodi ona u probavnom traktu probavu skrobne hrane, i taj proces počinje već u ustima spo-

moću sline. U drugu ruku, učestvuje ona kod rastvaranja slagališta glikogena, koja se nalaze u našim jetrima i mišićima.

Amilaza je najčistije priređena iz slada, i koliko je pošlo za rukom odrediti njezinu kemijsku prirodu, ona ne pripada među proteine. Prisustvo amilaze dokazujemo obično tako, da skrobno ljepilo u kontaktu s tim fermentom nakon izvjesnoga vremena gubi svoju karakterističnu reakciju spomoću elementarnoga joda.

Osim te najznatnije polisaharaze govori kemija encima još i o fermentima pod imenom celulaza, zatim inulinaza, pa nam već ta imena kazuju, na kakav supstrat ti fermenti utječu. Nama je pak iz kemije ugljikovih hidrata poznato, kakvi produkti nastaju hidrolizom celuloze i inulina.

No i prostiji sladori, kao na pr. saharoza, mogu se hidrolizovati u svoje komponente fermentima. Takav je fermenat nazvan saharaza ili invertin, a nalazi se naročito u nekim vrstama kvaščevih gljivica. No saharaza raširena je i u životinjskom tijelu, i to skoro isključivo u soku crijeva. Zato je fiziološki znatno, da jedino taj sok može kod probave običnoga sladora spomenutim fermentom provesti njegovu inverziju.

Treću skupinu hidrolazâ čine mnogi vrlo znatni proteolitski fermenti ili proteaze. Jednako onako, kao što je hidroliza proteina, i po svom trajanju, i po šarenilu hidrolizom proteinâ dobivenih produkata, mnogo komplikovanija, negoli hidroliza masti i ugljikovih hidrata, upravo su tako i proteaze, kao fermenti, po svom broju, po načinu utjecanja itd. vrlo mnogostrane. Među te fermente pripadaju već davno poznati i mnogo proučavani probavni fermenti pepsin i tripsin.

Prostu i donekle preglednu sliku o proteolitskim fermentima možemo sebi stvoriti otprilike tako, da imamo u vidu najprije same velike proteinske molekule. Mi znamo, da među proteinima valja razlikovati znatan broj različnih proteinskih skupina. No ipak možemo donekle zamisliti, da

među tim skupinama proteina onako, kako se nalaze u živim bićima, imamo njihove t. zv. genuine ili prirodne, vrlo komplikovane velike molekule. Sad možemo sebi također zamisliti, da ponajprije ima fermenata, koji mogu, dakako uz određene spoljašnje prilike, stupiti u akciju spram takvih početnih velikih proteinskih molekula. Oni te velike molekule dijele u manje. Među takve fermente pripadaju, u prvom redu, već spomenuti pepsin i tripsin, a i njemu vrlo blizi fermenat himozin. Raspadajni produkti nastali iz velikih molekula proteina, naročito kod probave proteinske hrane, jesu nama poznate albumoze i peptoni. Njih također mogu dalje dijeliti izvjesni proteolitski fermenti. Takav je fermenat na pr. i opet tripsin. Daljna raspadajna stepenica nakon albumoza i peptona jesu polipeptidi. Ima proteolitskih fermenata, koji mogu rastvarati polipeptide i njihove komponente, pa je takav fermenat na pr. otkriven u našem tankom crijevu, a zove se erepsin. Kako nam je poznato, komponente polipeptida jesu aminokiseline. Aminokiseline, dotično njihove proste kombinacije (na pr. hipurna kiselina) također se mogu dalje raspadati pod utjecajem encima. Te encime možemo nazvati amidazama, pa je na pr. takav encim, koji specifično utječe na nama poznatu aminokiselinu arginin, nazvan arginaza. Među raspadajnim produktima aminokiselina nalaze se naročito diamini i karbamid. Ti su spojevi također podesan supstrat za utjecanje izvjesnih encima. Tako nam je na pr. poznat encim, koji rastvara karbamid naposljetku u anorganske spojeve, ugljični dioksid i amonijak. Taj encim nazvan je ureaza.

Kako iz te slike razbiramo, proteolitski fermenti postepeno razgrađuju proteine od početnih njihovih molekula sve do anorganskih spojeva. Nijesu oni jedini, koji učestvuju kod toga razgrađivanja, no prije iznesena slika predočuje nam postepeno hidrolitsko razgrađivanje proteina, pa upravo zato i jesu navedeni fermenti hidrolaze.

Prilike kod utjecanja proteolitskih fermenata nijesu tako proste, kako se to čini iz navedenoga postepenog prikaza o razgradivanju proteinâ, pa zato u tome području kemije enci-

ma ima još mnogo neriješenih pitanja. S toga razloga mi ćemo se zadržati samo kod najglavnijih rezultata.

Tu je u prvom redu jedan od najznatnijih probavnih proteolitskih fermenata, poznat pod imenom pepsin. On je znatna i karakteristična sastojina želučanoga soka i glavni faktor kod probave u želucu, koju poradi toga nazivaju peptijskom probavom. Izlučuju ga t. zv. glavne stanice želučanoga fundusa. Opstoje metode, relativno proste, koje idu za tim, da se dijalizom želučanoga soka priredi čist pepsin. Obično kod toga uzimaju želučani sok psa. Pepsin se nalazi u želučanu soku svih kralješnjaka, koji imaju želudac. Dakle nema ga kod jednoga dijela riba. Kao preparat služi u medicinske svrhe.

Što se tiče utjecanja pepsina, kao jedne proteaze, to je za nj osobito karakteristično, da on razvija svoje utjecanje u kiseloj tekućini, t. j. da je njegova afiniteta upravljena spram t. zv. kationskoga proteina. Optimum solne kiseline u želučanu soku za utjecanje pepsina jeste kod neko 0,01 normalnosti, dotično kod koncentracije vodikovih ionata $= 1{,}7 \times \times 10^{-2}$, ili kod $p_H = 2$. Dalje je karakteristično, da pepsin razvija svoju djelatnost jedino na t. zv. genuine proteine i to skoro na sve skupine proteina izuzevši mucine i keratine. Prema tome ne utječe pepsin na raspadajne produkte proteina, t. j. na peptone, polipeptide itd. Njegovo je utjecanje u svojoj bitnosti hidroliza proteina.

U želučanu soku nalazi se još jedan fermenat. Za nj drže, da je, po svojoj prirodi, blizu pepsinu. To je fermenat, koji zgrušava mlijeko, t. j. pretvara kazeinogen u kazein i u mli- jećnu albumozu. Kod toga kazein ispada kao kalcijeva sol. Taj fermenat nazvan je himozin ili himaza (Labferment = sirilo). Drži se, da je pretvorba kazeinogena u kazein s tim fermentom hidroliza kazeinogena, pa da takvu hidrolizu mogu izazvati i drugi proteolitski fermenti, na pr. pepsin, tripsin, a i neki biljni proteolitski fermenti. Upravo zbog toga opstoji jamačno velika srodnost između pepsina i himozina.

U vezi s pepsinom i himozinom spomenućemo, da ima i u bilju analognih proteolitskih fermenata, koji utječu na ge-

nuine bjelančevine, pa je takav na pr. papajotin, što se nalazi u plodovima i u mliječnom soku biljke Carica papaya. Kod tog je fermenta interesantno, da njegovo utjecanje pospješuju otrovi cijanovodik i sumporovodik, kao i to, da je optimum njegova utjecanja kod temperature, kod koje se, poradi termolabilnosti, većina fermenata uništuje, t. j. između 80—90°.

Kad smo spomenuli zgrušanje mlijeka spomoću fermenta himozina možemo odmah dodati, da među proteaze broje i onaj djelotvorni agens, koji izaziva zgrušanje krvi. Zovu ga fibrinfermenat ili trombin. Već je u našoj biokemiji bilo govora o tome, da zgrušanje mlijeka i zgrušanje krvi nijesu isti procesi. Fibrinfermenat, kao i mnogi drugi fermenti, nalazi se u krvi u obliku jedne njegove predstepenice, koja se zove protrombin, i koja tek učestvovanjem jedne kinaze i kalcijevih soli prelazi u faktičan fibrinfermenat. Vežemo li kalcijeve soli, kod puštanja krvi iz tijela životinje, na pr. otopinom amonijeva oksalata, to se takva krv neće u uzduhu zgrušati. Prilike kod utjecanja fibrinfermenta t. j. kod zgrušanja krvi nijesu još ni danas, kraj upravo golemoga rada i nastojanja u tom području, potpuno objašnjene. Još valja istaći, da je fibrinfermenat ili trombin jamačno blizu tripsina.

Zato prelazimo sada na fermente triptične probave proteinâ, koje su prije naprosto nazivali tripsin. To su fermenti, koji iz pankreasa ulaze u tanko crijevo i hidrolitski zahvaćaju nesamo u proteine, nego i u produkte peptijske probave, t. j. u albumoze, peptone i polipeptide, koje dijele sve do slobodnih aminokiselina. Ime tripsin prema tome je historijska oznaka za proteolitske fermente pankreatskoga soka! S obzirom na utjecanje tripsina drži se, da se u pankreatskom soku nalazi njegova predstepenica nazvana tripsinogen. Tu predstepenicu treba tek aktivisati specifičnim aktivatorom ili kinazom, što ga produkuje sluznica tankoga crijeva. Taj aktivator nazvan je enterokinaza. Tek nakon toga stupa u akciju potpuno sam tripsin, koji danas zovu triptaza, kao glavni fermenat triptične probave u tankome crijevu. Produkcija toga fermenta u pankreasu zavisi od jedne tvari, što je proizvodi također sluznica tankoga crijeva i koja tvar ulazi u krv i potiče pankreas na sekreciju njegova karakterističnoga probavnoga soka. Tu tvar nazivaju sekretin. Napokon s kemijskog stajališta znatno je, da je optimum triptične probave kod $p_H = 8$, t. j. kod vanredno slabe alkalijske reakcije. Jača reakcija, bilo kisela, bilo alkalijska, uništava utjecanje triptičnih fermenata.

Na triptične fermente naslanja se i fermenat, zvan erepsin. Za nj također ističu, da stupa u akciju tek spomoću navedene enterokinaze iz crijevne sluznice. Njegovo je utjecanje upravljeno jedino na više raspadajne produkte proteina, t. j. na polipeptide. Njih dijeli sve do prostih aminokiselina.

Aminokiseline mogu se također hidrolitski rastvarati. Kod toga učestvuju fermenti, nazvani amidaze. Tako je na pr. već dugo poznat fermenat histocin ili hipurikaza. On dijeli hipurnu kiselinu u njene komponente, t. j. u benzojevu kiselinu i u glikokol. Ima ga u svim tkivima. Zatim ima fermenat arginaza. On se također nalazi u organima i rastavlja aminokiselinu arginin u ornitin i u karbamid. Arginaze ima naročito u jetrima. S tim fermentom u vezi je postanje karbamida u našem organizmu. Znamo, da odrastao čovjek produkuje svaki dan 20—30 g karbamida. No ima i jedan fermenat, koji naposljetku rastavlja i sam karbamid, i to u amonijak i u ugljični dioksid. Taj je fermenat nazvan ureaza i uzročnik je t. zv. amonijačnog vrenja mokraće. Interesantno je, da je ureaza raširena, i u biljnom carstvu, naročito u jednoj vrsti graha, nazvanoj soja, pa ureazu i priređuju iz sojina brašna. Ta priredba ima praktičnu kemijsku vrijednost, jer takav pripravak ureaze služi kao pomagalo za kvantitativno određivanje karbamida u mokraći, kako se o tom potanje govori u trećoj knjizi naše Kemije, u analizi mokraće.

S navedenim proteolitskim fermentima nije ni izdaleka iscrpan njihov broj i njihovo utjecanje. Mi ćemo spomenuti samo još to, da među proteolitske fermente broje i takve, koji

izazivaju pojavu, koja se zove autoliza. Ta je pojava u tome, da životinjski organi, izvadeni iz tijela i konzervisani, na pr. dodatkom kloroforma ili toluola, dakle, kad je isključena pojava, što je zovemo gnjiljenje proteinâ, ipak — ako stoje kod temperature tijela — počinju pokazivati znakove raspadanja u pojedinim stanicama i tkivima. Zato drže, da se u tim stanicama nalaze posebne proteaze, i te su razlog takvu raspadanju proteina. Mi se u tu pojavu, nazvanu autoliza, pobliže ne možemo upustiti. Time smo ujedno u kratkim crtama prikazali tri glavne skupine hidrolazâ.

b) DEZMOLAZE. Pod tim posebnim imenom okupljaju fermente, koje bismo mogli nazivati fermentima razgrađivanja. Desmos znači grčki veza, a liein znači razriješiti; dakle ti fermenti razrješavaju veze u molekulama spojeva. Dok su hidrolaze uglavnom fermenti, koji utječu kod probave hrane u organizmu, dezmolaze su fermenti, koji utječu kod mijenjanja tvari u organizmu, što je obično nazivamo disimilacijom ili razgrađivanjem sastojinâ, na pr. naših tkiva i stanica. Kod tog razgrađivanja ili disimilacije, kako je već davno poznato, ima naročitu ulogu kisik, štono disanjem neprestano dolazi u organizme. No utjecaj kisika, t. j. oksidacija protoplazmatskih masti, ugljikovih hidrata i proteina u organizmu nije onako prosta pojava, kako bismo to zamišljali prateći oksidacije toga materijala van organizma. Danas govore u fiziologiji nesamo o oksidacijama, nego i o oksidoredukcijama. Kod jednih i kod drugih nesumnjivo učestvuju fermenti, pa prve nazivaju oksidaze, a druge oksidoredukaze. To bi bili glavni predstavnici dezmolaza. No među dezmolaze broje još i fermente vrenja ili zimaze i napokon fermenat, što u organizmu navodno produkovani vodikov peroksid razlučuje u vodu i molekulski kisik. Budući da je to van organizma jedan od najpoznatijih katalitičnih procesa, to taj fermenat u organizmu nazivaju katalaza.

Pitanje, kako se u organizmu polako vrši oksidacija organskih spojeva, predmet je mnogih istraživanja, a po svojoj vrijednosti jedno od fundamentalnih pitanja fiziologije. Da mognemo shvatiti ulogu dezmolaza u tom procesu, mi ćemo

ukratko iznijeti savremeno mišljenje o tijeku toga procesa u organizmu.

Osnovni uvjet oksidacije jeste reakcija miljea, u kojemu se ona zbiva. Tako na pr. pirogalol prima vrlo energično kisik iz uzduha u lužnatoj otopini. Benzilni alkohol, ako mu dodamo nešto vode, ne mijenja se u uzduhu, no u prisustvu krvi prelazi u benzojevu kiselinu. Poznato je zatim, da struktura stanice vrlo mnogo utječe na proces oksidovanja. Tako je na pr. Warburg ustanovio, da je izmjena plinova kod crvenih krvnih tjelešaca s jezgrom življa, negoli kod onih bez jezgre. Prema istome autoru poraste brzina oksidacije u jajnim stanicama za nekoliko stotina procenata, kada je u njih prodro spermatozoj.

Poslije otkrića ozona i njegovih vrlo energičnih oksidacijskih svojstava došli su nekoji istraživači na pomisao, da može i stanica pripravljati takvu modifikaciju kisika. Prema toj hipotezi tkivo može da prevede kisik u ozon, a kod njegova daljnog spajanja postaje kisik aktivan, t. j. odjeljuje se jedan atom kisika, koji dalje oksiduje. Poznajemo naime više oblika kisika i to: t. zv. molekulski inaktivni ili pasivni kisik, gdje pojedine molekule kisika sastoje od dva atoma, a ti su spojeni ovako: O═O. Dijeljenjem toga pasivnog kisika nastaje aktivni kisik (O═), ali utroškom energije. Kao treći oblik poznajemo ozon: O═O═O.

Prije navedenu hipotezu teško je shvatiti, prvo, što je ozon već u razmjerno maloj količini otrov, i drugo, što dodanas nije uspjelo dokazati nazočnost ozona u živu organizmu.

Po jednoj drugoj hipotezi pretpostavljamo, da se voda rastavlja u svoje ionte, i to pod utjecajem fermenata, koje nazivamo hidrataze, hidrolaze i oksidoredukaze. Kao primjer mogli bismo navesti rastavljanje i sintezu estera:

$$CH_3.COO.CH_2.CH_3 + (H^{\cdot} + OH') = CH_3.COOH + CH_3.CH_2.OH$$
$$CH_3.COOH + CH_3.CH_2.OH - (H^{\cdot} + OH') = CH_3.COO.CH_2.CH_3$$

Ili opet, da se OH-skupina spaja s nekom supstancom R, koja se može lako oksidovati, a vodik, koji postaje pri tom slobodan, spaja se s normalnim kisikom u peroksid:

$$R + 2H_2O + O_2 = R(OH)_2 + H_2O_2$$

Pored toga misle neki istraživači, da se molekulski kisik spaja s oksidabilnim supstancama u obliku peroksida, a pri tom prelazi vez: O=O u: —O—O—.

Mnogo je vjerojatnija pretpostavka, da u organizmu nastaje aktivni kisik. U životinjskim tkivima zbivaju se pored procesa oksidacije i procesi redukcije; tako se dijele neutralni atomi kisika, t. j. kod takvoga se procesa jedan atom kisika veže, a drugi postaje slobodan, t. j. aktivan. Kao primjer možemo navesti maslačno kiselo vrenje sladora:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$$

Kod takvih procesa postaje vodik slobodan, pa je razumljivo, kad Wieland tvrdi, da se kod oksidovanja ne radi o aktivisanju kisika, nego vodika, t. j. oksidacija je dehidrovanje i kod njega, u prvom redu, treba imati spoj, koji daje vodik. To je t. zv. donator. Zatim supstancu, koja vodik aktiviše ili aktivator. Takve supstance vrstamo u fermente, a u tom specijalnom slučaju nazivamo ih dehidrogenaze i dehidraze. Osim toga treba da bude nazočan i neki spoj, koji prima vodik, a to je t. zv. akceptor. Dakle, takvim procesom postaje aktivni vodik, za koji se obično pretpostavlja, zbog velike afinitete spram kisika, da se veže za kisik, pri čem nastaje H_2O_2, a taj bude redukovan, ili u dvije molekule vode, ili se raspada prema jednadžbi:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

Takvo raspadanje peroksida zbiva se pod utjecajem posebnoga fermenta, koji nazivamo kataloza. Katalaza je prema tome četvrti agens, koji je potreban kod dehidro-

vanja. Uzmemo li kao donator octenu kiselinu, onda bi proces tekao ovako:

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ \boxed{H} \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ \boxed{H} \end{array}$$

t. j. iz dvije molekule octene kiseline postaju slobodna dva atoma vodika i oni se, kako je prije spomenuto, vežu s dva atoma kisika u jednu molekulu peroksida: H_2O_2, a preostaci vežu se ovako:

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

Dakle, tim načinom postala bi iz octene kiseline jantarna kiselina. Za nju je poznato, da se može prevesti u fumarovu kiselinu svježom mišićnom supstancom. Fumarova kiselina ima formulu:

$$\begin{array}{l} CH . COOH \\ \| \\ CH . COOH \end{array}$$

Fumarova kiselina stvara s jednom molekulom vode jabučnu kiselinu:

$$\begin{array}{l} HOOC . CH{=}CH . COOH \\ + \\ OH\ H = \\ = HOOC . CH(OH) . CH_2 . COOH \end{array}$$

a jabučna se kiselina opet može dehidrovati i prelazi u oksaloctenu kiselinu ($HOOC . CO . CH_2 . COOH$). Kako vidimo, Wielandova teorija može se osvijetliti na plauzibilskom primjeru.

Možemo spomenuti kao daljni primjer oksidaciju alkohola. Prvotno se pretpostavljalo, da reakcija teče ovako:

$$CH_3 . CH_2OH + 2O = CH_3COOH + H_2O$$

t. j. alkohol bi se po toj shemi direktno oksidovao u octenu kiselinu. Međutim, kad je poznat kao intermedijski produkat:

$$CH_3 . C\lessdot^{O}_{H}$$

t. j. acetaldehid, uspjelo je Wielandu da dokaže, kako najprije nastaje dehidrovanje alkohola. Tim procesom gubi alkohol 2 atoma vodika, i tako dobivamo aldehidsku skupinu:

$$-C\lessdot^{O}_{H}$$

Na tu se skupinu adira jedna molekula vode, a njenim dehidrovanjem prelazi aldehid u kiselinu:

$$CH_3 . C\lessdot^{O}_{H} + H_2O = CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix} + O = CH_3.C\lessdot^{O}_{OH} + H_2O$$

Drugim riječima, po toj hipotezi oksidacija i redukcija jedinstven su proces. Koliko je ta hipoteza opravdana, i da li se može još i drukčije objasniti proces oksidacije, o tome je zališno i govoriti. Za nas je bitno, da smo se upoznali s onim objašnjavanjem oksidacijskih procesa, s kojima možemo dovesti u sklad najznatnije fermente iz skupine dezmolaza.

Prema tim shvaćanjima možemo danas prilično sigurno utvrditi, da cjelokupno encimatsko razgradivanje sastojina naših stanica teče tako, da, u jednu ruku, nastaju dehidrovanjem tvari s manjom količinom vodika, t. j. karbonske kiseline, koje onda lako gube svoj ugljični dioksid, a u drugu ruku, stepenice bogatije na vodiku, koje poradi svoje labilnosti odaju molekulski vodik (H_2) na nascentni kisik (O), kao u poznatoj reakciji praskavoga plina. Jamačno, da je upravo ta reakcija ona, koja jedino stvara energiju za životne procese, poradi poznate znatne količine slobodne energije, koja kod nje nastaje i iznosi za svaki mol 69 Cal. Posljednji produkat mijenjanja tvari, ugljični dioksid, oslobađa se jamačno pod utjecajem posebnoga encima, karboksilaze, dakle čisto katalitično, pa prema tome ta završna reakcija nije praćena iole znatnijom produkcijom slobodne energije.

U taj kompleks kemijskih promjena utiskuju se t. zv. međureakcije; njihov tijek i smisao još danas nije jasan.

Prelazeći na pojedine dezmolaze možemo na prvome mjestu spomenuti t. zv. prave oksidaze. Za dokazivanje nazočnosti pravih oksidaza služimo se obično reakcijom, kod koje se guajakova tinktura oboji modro. Već odavna služi takva reakcija za prepoznavanje krvi, što će reći, da se u krvi nalaze prave oksidaze. Guajakova tinktura oboji se modro još i mnogim drugim biljnim i životinjskim sokovima. U novije vrijeme upotrebljavaju se u tu svrhu kemijski čiste tvari, kao na pr. guajakol, benzidin ili α-naftol + p-fenilendiamin, koje kod oksidacije pokazuju stalne boje, na pr. guajakol crvenu boju. Zatim drže u novije vrijeme, da oksidaze nijesu specifični encimi, nego da se reakcije javljaju utjecajem cjelokupnoga sklopa oksidacijskog procesa u stanicama, a kažu, da ga diriguje Warburgov fermenat disanja. Prema tome taj bi fermenat bio najznatniji aktivator kisika u organizmu. Drži se, da je taj fermenat izvjesna modifikacija hemina. On nam je poznat kao komponenta crvene boje krvi, hemoglobina.

Među t. zv. prave oksidaze pripadaju i peroksidaze, t. j. fermenti, koji mogu da utječu samo u prisustvu vodikova peroksida. Ti su fermenti otkriveni naročito u bijelim krvnim tjelešcima. Willstätter je pronašao jednu takvu peroksidazu u bilju i to u korijenu Cochlearia armoracia (njem. Meerrettich = hren).

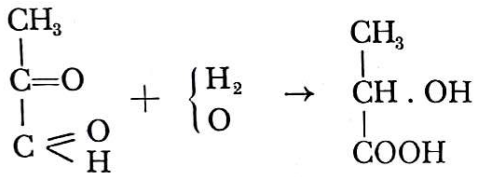
Druga skupina dezmolaza jesu oksidoredukaze ili dehidraze. Budući da je prema prije navedenome oksidacija i redukcija istovremeni proces, to prema tome ne može da bude u potpunom smislu pravih redukaza. Zato su i nazvani fermenti, koji kod toga procesa učestvuju, oksidoredukaze. Takav je jedan fermenat na pr. nazvan aldohidraza i učestvuje kod oksidacije aldehida u kiselinu. No ta reakcija, prema Cannizzaru, teče tako, da jedna molekula aldehida

bude oksidovana u kiselinu, a druga molekula aldehida redukovana u alkohol. Dakle prema jednadžbi:

$$\begin{matrix} R.C\lessdot^{O}_{H} \\ R.C\lessdot^{O}_{H} \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} R.CH_2.OH \\ R.COOH \end{matrix}$$

Takve aldohidraze stupaju jamačno u akciju kod alkoholskoga vrenja, o kojem će još i napose biti govora, ali su konstatovane i u životinjskom organizmu.

Na aldohidraze može se priključiti encim, koji pretvara metilglioksal u mliječnu kiselinu, pa su ga zato nazvali ketonaldehidmutaza ili glioksalaza. Drži se, da je to vrlo znatan encim, i da se javlja svagdje ondje u organizmu kao glavni faktor, gdje nastaje mliječna kiselina. Prema Neubergu možemo reakciju kod toga prijelaza prikazati ovako:



metilglioksal — mliječna kiselina

Zatim vrstaju ovamo i encime nađene u mikrobima, što ih već davno upotrebljavaju za priredbu octene kiseline iz alkoholskih tekućina, kako smo to i mi prikazali u našoj organskoj kemiji kod t. zv. procesa brzooctarenja. Danas drže, da se najprije javlja dehidrovanje alkohola, t. j. postanje aldehida, a od njega dizmutacijom nastaje octena kiselina, ali i opet alkohol, koji nanovo bude dehidrovan itd. Zato nazivaju encime u tim octenim bakterijama, koji učestvuju kod t. zv. octeno kiseloga vrenja, alkoholdehidraze.

Među dehidraze računaju i encime, koji učestvuju kod purinskoga mijenjanja tvari, pa ih zato zovu purindehidraze. Kod toga zamišljaju, da pod utjecajem amidaza na-

staje na pr. iz adenina poznata purinska baza hipoksantin. Utjecajem jedne oksidaze prelazi ona u mokraćnu kiselinu. Ta je oksidaza nazvana ksantoksidaza. Iz mokraćne kiseline nastaje napokon alantoin utjecajem jedne oksidaze, nazvane urikaza.

Već smo u uvodu poglavlja o fermentima ili encimima govorili, kako su se razvijala shvaćanja o alkoholskom vrenju. Fermente vrenja vrstaju također među dezmolaze i zovu ih zimaze. Nama je poznato već i to, da je Buchner iz kvaščevih gljivica istisnuo sok, u kojemu se nalazi encim, koji učestvuje kod alkoholskoga vrenja i koji je upravo po kvascu i nazvan zimaza.

Na ovome mjestu prikazaćemo ukratko najnovija shvaćanja alkoholskoga vrenja, da nam prema tome bude što jasnije utjecanje fermenta zimaze.

Prema najnovijim istraživanjima i shvaćanjima alkoholskoga vrenja sladora, koje nastaje jednako utjecajem kvaščevih gljivica, kao i utjecanjem iz kvaščevih gljivica izolovanoga soka, to nije tako prost proces u kemijskom obziru, kako se to prije mislilo. Prije se naprosto iskazivao taj proces jednadžbom:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Danas zamišljaju, da taj proces teče pod utjecajem čitavoga kompleksa encima tako, da je prva stepenica neko posebno aktivisanje same glukoze. Dovodi se naime glukoza u jedan kemijski aktivan oblik, koji je onda čini podesnom za daljne žive reakcije. Ponajprije drže, da u izvjesnim prilikama, ali ne uvijek, dolazi do združenja aktivne glukoze s fosfornom kiselinom u obliku estera. Zatim zamišljaju, da ima posebnih encima, koji dijele taj ester, a to su fosfataze. Kod toga dijeljenja, namjesto glukoze dolaze njeni raspadajni produkti s 3 ugljikova atoma u molekuli. To su metilglioksal ($CH_3.CO.CHO$) i pirogrožđana kiselina ($CH_3.CO.COOH$).

To bi bio prvi stadij reakcije. Od toga stadija reakcija može da kreće u dva smjera! I to, bilo u smjeru, da nastane

kao završni produkat mliječna kiselina, bilo opet u smjeru, da se kao posljednji produkat javlja ugljični dioksid i etilni alkohol. Potonje je slučaj kod alkoholskoga vrenja spomoću kvasca.

Postanak mliječne kiseline objašnjavaju nama već poznatim utjecajem ketonaldehidmutaze ili glioksalaze na metilglioksal. Mi smo tu reakciju prije i napisali. Druga reakcija, koja dovodi do ugljičnoga dioksida i alkohola, teče tako, da se dekarboksiluje pirogrožđana kiselina prema jednadžbi:

$$CH_3 . CO . COOH = CH_3 . CHO + CO_2$$

t. j. da iz pirogrožđane kiseline izlazi ugljični dioksid kao plin, a preostaje acetaldehid, od kojega je još samo jedan korak do etilnoga alkohola. Taj proces nesumnjivo se vrši uz pomoć jednoga fermenta, mi smo ga već spominjali, a pronašao ga je Neuberg u kvascu i nazvao ga karboksilaza. Tome fermentu pripisuje se nesamo znatna i odlučna uloga kod alkoholskoga vrenja, nego i kod mijenjanja tvari u organizmu uopće. Zato kažu, da je on uopće u središtu nauke o mijenjanju tvari.

Mi se dakako u te, još dosta zamršene i neriješene probleme ne možemo pobliže upuštati. Istaknućemo samo to, da su eksperimentska istraživanja samih kvaščevih gljivica i njihova učestvovanja kod alkoholskoga vrenja dovela do interesantnih konstatacija. Tako na pr., da iz kvaščevih gljivica dobiveni sok, koji sadržaje zimazu, u izvjesnim smjerovima zaostaje za utjecajem samih kvaščevih gljivica, kako je to već i u uvodu ovoga poglavlja o fermentima istaknuto. Zatim je konstatovano, da dijalizom soka iz kvaščevih gljivica gubi on svoju moć, no kad se dijalizat pomiješa opet s izlaznim sokom, ta mu se moć vraća. Na osnovi toga zaključilo se, da encim zimaza ima svoj koencim, dakle kozimazu. Za taj koencim konstatovano je, da je za razliku od encima termostabilan.

Naposljetku valja još spomenuti, da je razgrađivanje ugljikovih hidrata u organizmu dezmolazama vrlo istaknuto pitanje fiziologije, i na njegovu rješenju ima naročitih zasluga

njemački fiziolog Meyerhof. Njemu je pošlo za rukom objašnjenje postepenog encimatskog oslobađanja mliječne kiseline u mijenjanju tvari u organizmu. Time smo ujedno završili naše razlaganje o dezmolazama!

4. ENCIMATSKE SINTEZE. Kad smo poredivali encime s katalizatorima, istakli smo, da su fizički kemičari došli do zaključka, da opstoji fizičko kemijska razlika između monomolekulske reakcije, koja nastaje učestvovanjem katalizatora i analogne reakcije, kad se ona javlja učešćem encima. Tako nam je na pr. poznato, da možemo saharozu invertovati kiselinom kao katalizatorom, ali i specifičnim encimom saharazom ili invertazom. Kod inverzije kiselinom razvija se reakcija dokraja, dok se kod inverzije encimima uspostavlja nakon izvjesnoga vremena ravnoteža s razloga, što je takva inverzija reverzibilski proces. Zato inverziju encimima iskazujemo ovako:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Još 1898. god izrekao je prvi van't Hoff misao, da zbog takvih prilika kod encimatskih reakcija treba da budu uvjeti za postignuće tačke ravnoteže u prije navedenoj reakciji spomoću istoga encima u istom mediju, polazeći i od raspadajnih produkata, ili drugim riječima, da se može izvesti encimima i sinteza onakvih spojeva, na koje utječu encimi.

Poradi toga pristupili su pojedini istraživači poslu, da tu zamisao i realizuju. Tako je na pr. van't Hoffov učenik Visser sintetizovao saharozu iz dekstroze i levuloze spomoću encima i kao fizički kemičar potanje objasnio mehanizam te reakcije. Mi se u te potankosti nećemo upuštati, nego ćemo samo istaći Visserovu konstataciju, prema kojoj se u prilikama, kad se prije navedena reakcija razvija uz pomoć encima invertaze ili saharaze u prisustvu obilja vode, raspalo u tački ravnoteže 99% saharoze u svoje komponente, desnu glukozu i lijevu fruktozu. To će reći, dođe li invertaza u prisustvu vode u doticaj s desnom glukozom i lijevom fruktozom, to će i opet tačka ravnoteže ležati tako, da će kod toga nastati encimatskom sintezom samo 1% saharoze. No kod toga je

Visser tačnim istraživanjem izračunao, da je brzina prije napisane reakcije takva, da treba 6 dana da dode do ravnoteže, polazeći od saharoze, a polazeći od njenih komponenata, može doći do ravnoteže, u kojoj će biti sintetizovano samo 1% saharoze, tek za 10 mjeseci. Ta konstatacija od velika je značenja za realizovanje encimatskih sinteza!

Krajem svega toga realizovane su mnoge encimatske sinteze, pa je tako na pr. još 1889. god. Cremer, a 1913. god. Rubner sintetizovao glikogen encimatskom sintezom iz glukoze sokom iz kvaščevih gljivica. Jednako tako pošlo je za rukom sintetizovati i mnoge estere esterazom, a kako tvrde američki fiziolozi A. E. Taylor i T. B. Robertson, uspjelo im je spomoću proteolitskih encima, i to u prvom redu spomoću pepsina sintetizovati i proteine iz njihova hidrolizata. U novije vrijeme radio je mnogo u tome području francuski istraživač Bourquelot, pa mu je uspjelo encimatski sintetizovati čitav niz alifatskih i cikličnih glukozida. Njegova su istraživanja i zbog toga od vrijednosti, što su njegove encimatske sinteze bile putokaz za otkriće mnogih prirodnih glukozida.

Na osnovi svega toga možemo kazati prema H. Euleru, da je encimatska sinteza masti, bioza i glukozida sprovedena s uspjehom u mnogo slučajeva i da je utvrđeno sintetsko utjecanje pepsina na raspadajne produkte proteinâ. S obzirom na položaj ravnoteže u encimatskim sintetskim reakcijama, zatim s obzirom na način utjecanja i uloge onih encima, koji u tim reakcijama učestvuju, opstoje dakako još uvijek načelna pitanja, koja treba riješiti.

Tako se našla uz bok kemijske sinteze mlada i nova njena grana biokemijska, dotično encimatska sinteza. Ona je još na prvim stepenicama svoga razvitka. Nema sumnje, da će s naukom o encimima i ona sve većma napredovati. Uspije li jednom objasniti postanak encima i istražiti njihovu kemijsku prirodu, otvoriće se nepregledno polje rada za encimatsku sintezu.

Dva su puta, kojima ona može da udari. Ona može razviti svoju djelatnost tako, da umjetno, t. j. van bilja i organizama oživotvori najviše ideale sintetske kemije, da dovede do lake

i proste sinteze najznatnijih spojeva, što ih danas može samo proizvesti živa stanica. No ona može poći i drugim putom. Kad jedanput kemijska nauka dobije u svoju vlast encime, moći će ih ona jamačno iskoristiti i tako, da im proširi i potencira djelatnost u samim organizmima, u prvom redu u kulturnom bilju tako, da poraste i broj prirodnih produkata i njihova količina. Time će čovjek istom dobiti vlast nad prirodom u svoje ruke.

Premda je to vrlo dalek cilj kemijske nauke, ona treba da smjelo upravi svoj hod spram njega i ona treba raditi da ga dostigne. Treba zato, jer smo mi i život oko nas djeca Sunca! Čast dosadašnjoj sintetskoj kemiji i industriji, koja je iz nje nikla — no ona je povukla čovjeka sa zelenih livada, cvjetnih vrtova i žitnih polja u tamne rovove, u prašne i zagušljive tvornice. Bude li ona i dalje išla svojim sadašnjim putom, to će nestašica sirovina i napredak kemije i kemijskih metoda pretvoriti sve čovječanstvo u tvorničke radnike. Ljudi će postati kotačići jedne velike mašine, izgubiti slobodu, samostalnost i inicijativu za nova i velika djela.

Kemija treba zato da se vrati k prirodi! Biokemiji pripada prvo mjesto u daljem razvitku kemijske nauke. Na njoj je, da podigne sumu života na našem planetu i tako spase duševno i tjelesno iznemoglo i bolesno čovječanstvo. Retournons à la Nature! Ali ne u primitivno barbarstvo divljih prašuma, nego u zelena i cvjetna polja i vrtove, gdje će na sunčanom svijetlu novi čovjek dirigovati svojom rukom produkciju žive supstance i po tome i sam grandiozni i bujni život.

ZAGLAVAK.

1. MEHANIZAM I VITALIZAM. Već smo u uvodu u biokemiju spomenuli nekoliko riječi o različitim shvaćanjima životnih pojava, jednako od strane fiziologa, kao i od strane filozofa. Nakon toga, što smo upoznali osnovne rezultate deskriptivne biokemije, t. j. kemijsku građu organizama, još ćemo navesti nekoliko misli o tome pitanju.

Veliki ruski književnik Lav Tolstoj stavio je u usta simpatično prikazanom robijašu Simonsonu u »Uskrsnuću« ove zanimljive riječi: »Kad bi bakterija promatrala i istraživala nokat čovječji, ona bi ga smatrala neorganskom tvari. Upravo tako i mi smatramo zemaljsku kuglu neorganskom tvari, jer joj promatramo samo koru. No to nije pravo«.

Pa zaista, što se dublje zamišljamo u prirodne pojave oko nas, to nam je teže postaviti granicu između žive i mrtve prirode, kakogod se ona pričinila u prvi mah jasna i očita. No odmah valja priznati, da prirodnim naukama nije još dodanas pošlo za rukom egzaktnim putovima kemije i fizike riješiti problem života. Kako smo već u uvodu biokemije istakli, nauka o životu, fiziologija, sabire i proučava polako ponajprije sve one pojave i promjene, koje su u vezi sa životom, a mogu se svesti na zakone materije i energije, što su otkriveni laboratorijskim pokušajima, a vladaju u t. zv. mrtvoj prirodi. Nauka o životu drži, da se time približava sigurnim i čvrstim putom svojem posljednjem cilju, t. j. rješenju problema života. No sve dotle, dok taj problem nije tim putom riješen, ostaje dakako slobodno svakom misaonom čovjeku, da izrađuje sebi svoja filozofska shvaćanja i mišljenja o odnosu žive i mrtve prirode na našoj Zemlji. Tako također vidimo, kako pojedini prirodoslovci, a još više filozofi u djelima, sad manje sad većma duhovitim, poletnim i dubokim načinom, razvijaju svoje misli o problemu života. One su vrlo često kontradik-

torne, pa zato te mislioce obično vrstaju u dva tabora. U prvom su mislioci, koji svim marom i osobitim isticanjem skupljaju sve one pojave života, što se zasad ne mogu dovesti u sklad s poznatim zakonima kemije i fizike. Zato ističu, da u živoj prirodi posluju sile i faktori, koji stoje van tih zakona i iznad njih. Pristaše toga tabora zovu se obično vitalisti, jer ističu, da u živim bićima posluju sile, specijalno karakteristične samo za živa bića, t. j. da u životu organizama izlazi na vidjelo posebna djelotvorna tendencija, koja se očituje u organizmima i po organizmima, i bitno je svojstvo samoga »života«. Tu tendenciju zove na pr. Driesch posebnim imenom »entelehija«,[1]) Reinke pak »dominanta«, Uexküll ritam nematerijalnih impulza, a naš prirodoslovac Car naprosto »duša«.

No biokemija i biofizika ne znaju kraj najbolje volje, što bi počele s tim entelehijama, dominantama i ritmima, radeći svojim eksperimentskim i egzaktnim metodama. Vitalna sila još je uvijek zavijena u neko mistično velo i nije pristupna kvantitativnim mjerenjima, kojima bi se uglavilo njeno sudioništvo i značenje u životnim procesima i pojavama. Zato velika većina naučnih radnika u području kemije i fizike živih bića zastupaju o životu i životnim pojavama shvaćanja, koja zovu obično »mehanističkima«. Time se želi kazati, da oni tobože svode život i životne pojave jedino na zakone mehanike, na zakone gibanja, uglavljene u mrtvoj prirodi. No to nije pravo. T. zv. mehanisti ne puštaju ispod nogu nikako i nikada jedino sigurno tlo naučnoga rada i naučnih rezultata kemije i fizike, te izjavljuju nadu, da će jednom poći za rukom tim putom riješiti problem života, u vezi i na osnovi zakona, koji vladaju i u »mrtvoj« prirodi. Onaj, koji misli, da se već i sama »mrtva« priroda može sputati u neko tjesnogrudno »mehaničko« ili »materijalističko« shvaćanje, ne poznaje rezultata i zasada moderne kemije i fizike. Za nj je riječ »mehanički« prazna fraza i on ne vidi zamašnost njenu ni u mrtvoj ni u živoj prirodi. Nama je, na žalost, tek neznatno i slabo poznat i taj tobože prosti »mehanizam« i mrtve i žive prirode. Dotle

[1]) Riječ „entelehija" potječe od Aristotela. Za njega je značila postignuće izvjesnog oblika u materijalnom svijetu. Na pr. Bog je „entelehija" svijeta.

pak, dok nam nije on u rukama, slabo će nam pomoći lijepe i velike riječi o entelehijama i dominantama. Zato je potrebno, da sile svoje posvetimo proučavanju toga mehanizma.

No pogrešno je mišljenje, da su rasprave o mehanizmu i vitalizmu sasvim zališne. U njima kao da se ljudski duh slobodno zalijeće, na krilima slobodne misli, daleko iznad rezultata naoko suhih i ukočenih egzaktnih nauka u gustu i neratata svijetljenu tamu, što te rezultate još uvijek obavija sa svih strana. Pa kakogod bila vrijednost tih misli relativna i nesigurna, one su svakako potrebna predigra za završno rješenje velikih pitanja. U njima se također okušava snaga čovjekova, kojom nastoji uroniti u tajne prirode. Nitko na pr. ne može poreći, da savremeni francuski filozof Henry B e r g s o n, koji se također intenzivno bavio biološkim studijama, nije iznio zanimljive misli o razlici i postanku razlike između mrtve i žive prirode kad veli: »Ovaj dvojaki rezultat — mrtva i živa priroda — postignut je na našem planetu izvjesnim procesom. No moglo je do njega doći i sasvim drugim sredstvima! Nije bilo potrebno, da život upotrebi za svoje oružje upravo ugljik iz ugljične kiseline u uzduhu. Ono, što je za život bitno, to je sakupljanje sunčane energije; ali mjesto toga da Sunce rastavlja atome ugljika i kisika, mogli su se (teorijski i bez obzira na praktične, često nesavladive zapreke!) naći i drugi elementi, koji bi se po sasvim drugim fizičkim utjecajima spajali i razdvajali. Kad bi onaj karakteristični elemenat u tvarima, koje oskrbljuju organizme energijom bio drugi, a ne ugljik, onda bi trebao i najkarakterističniji elemenat bitne građe živih bića da bude drugi, a ne dušik, pa bi tada kemija živih bića bila sasvim drugojačija, negoli je ona, kojom se danas bavimo. Rezultat tog drugoga procesa bila bi živa bića, koja ne bi imala nikakve sličnosti sa živim bićima, što su nama poznata, a i njihova anatomija i fiziologija bila bi sasvim druga. Samo funkcija osjećanja i gibanja morala bi ostati, iako ne jednakoga mehanizma, ali jednakoga djelovanja. Zato je vjerojatno, da se život razvija i na drugim planetima, i u drugim sunčanim sustavima uz fizičke prilike, koje nam se sa stajališta naše fiziologije čine nepovoljnima, a o oblicima tamošnjega života ne možemo imati ni pojma. Ako je bitni

zadatak života, da sabire upotrebljivu sunčanu energiju, i da je onda upotrebljava za eksplozivne (nenadane) učinke, onda život izabire u svoju svrhu jamačno na svakom planetu i u svakom sunčanom sustavu ono sredstvo, koje je za tamošnje prilike najpodesnije; upravo onako, kako se to zbilo i na našoj Zemlji. Stvar je upravo takva, da život svagdje ondje nastaje, gdje silazi i teče energija po zakonu C a r n o t o v u, i gdje se nalazi faktor, koji radi protiv toga zakona, t. j. koji može silaženje energije zaustaviti, a to je jamačno na svima svjetovima i u svim sunčanim sustavima. Mi ćemo poći još i korak dalje; nije gotovo ni potrebno, da se život koncentruje u organizmu u pravom smislu riječi, t. j. da se ograničuje na bića, koja daju silaženju energije gotove, premda elastične putove ili kanale. Mi možemo uzeti — iako nam je teško stvar predočiti — da se energija sakuplja i onda opet troši u različnim smjerovima, što idu kroz materiju, koja još nije u potpuno krutu stanju. Za bitni uvjet života dovoljno je, da se negdje energija polako zaustavlja, a onda spontano oslobađa i stupa u akciju.« Tako, evo, shvaća znameniti francuski filozof bitne oznake i kriterije života na najširoj osnovi, ma da ga principijalno luči od procesa i promjena u carstvu anorganizama, t. j. ruda i kamenja, kako se to razbira iz misli, što ih razvija o životu i životnom elanu u poznatom svom djelu »L'Évolution Créatrice« (Pariz, 1907.).

2. SPOLJAŠNJI I UNUTRAŠNJI SVIJET. Još na početku prošloga stoljeća utvrdio je njemački fiziolog Ivan M ü l l e r (1801.—1857.) zakon o odnosu završetaka naših živaca spram nadražaja t. zv. spoljašnjeg svijeta. Taj se njegov zakon obično naziva »zakon specifične energije osjetila«. Sadržaj toga zakona jeste ukratko ovaj: Mehanički učinak, na pr. udarac u naše oko, izazvaće upravo onako osjet svijetla, kao i električni podražaj očnih živaca ili podražaj tih živaca valovima svijetla, kako je to obično u normalnim prilikama. U drugu ruku, nadražaj iste vrste, na pr. električni, što ga izazovemo, ako provodimo galvansku struju različnim osjetilima i završecima živaca, rodiće različne dojmove, razne osjete, tako na pr. u oku bljesak, u uhu šum i zvek, na koži već prema tome,

s kojim će okrajcima živaca doći u doticaj, sad osjet studeni, sad opet topline ili bola. To znači, da svako osjetilo prima nadražaje n a s v o j n a č i n.

Na osnovi toga zakona stvoren je interesantan, ali i fatalan zaključak, da pojave i promjene spoljašnjeg svijeta nemaju ništa zajedničko s našim osjetima i predodžbama, s vraćanjem i obrađivanjem predodžaba (mišljenjem), t. j. s našim »nutrašnjim svijetom«. Ono, što mi znamo o spoljašnjem svijetu s a m o s u n a š i o s j e t i, kako su učili već Elejci, pa Englez H u m e i drugi. Drugim riječima: spoljašnji je svijet za nas knjiga zapečaćena sa sedam pečata i upravo poradi zakona specifične energije naših osjetila ne možemo mi nikada ništa pravo saznati o kakvoći, o kvaliteti pojava i promjena u spoljašnjem svijetu. Jedino, što možemo neposredno spoznati, jesu stanja i procesi naše vlastite svijesti. Zato su naša shvaćanja spoljašnjega svijeta samo spekulacije i hipoteze, s l i k e, izgrađene na osnovi stanja i procesa naše vlastite svijesti, a ne na poznavanju faktičnih pojava i promjena u prirodi.

Na tom stajalištu stoje nesamo najodličniji stariji i noviji filozofi, nego i mnogi, pa i najmoderniji prirodoslovci. Prikazaću ukratko, kako obrazlaže to stajalište i kako utvrđuje njegovo značenje za prirodne nauke fiziološki kemičar B u n g e.

B u n g e je autor znamenitoga udžbenika fiziologije čovjeka, koji sadržava u dva omašna sveska niz predavanja, što ih je on održao kao profesor u medicinskom fakultetu sveučilišta u Baselu. Iz B u n g e o v a laboratorija potekle su i mnoge fiziološko kemijske analize, na pr. krvi, mlijeka itd., koje su još i danas na glasu sa svoje tačnosti i preciznosti. U tom laboratoriju počeo je raditi naučno savremeni, mnogo spominjani fiziolog A b d e r h a l d e n. Sam B u n g e se bavio osobito pitanjem kuhinjske soli kao hrane i pitanjem željeza u hrani i krvi, ali na glas je izišao po svom spomenutom udžbeniku fiziologije, koji je raširen i dalje od stručnih krugova, jer je obrađen pregledno, jasno i u literarnom pogledu vrlo zanimljivo. Čitav naime udžbenik provijava autorovo originalno stajalište o odnosu spoljašnjeg i unutrašnjeg svijeta, što ga je i napose razvio u prvom predavanju drugoga sveska pod natpi-

som »Idealizam i mehanizam«. Sadržaj toga predavanja ukratko je ovaj:

M ü l l e r o v je zakon specifične energije osjetila doduše prosta istina, ali najveća i najdublja, što ju je čovjek ikada otkrio. Zakon je taj najveća tekovina fiziologije, a ujedno egzaktna osnova svake idealističke filozofije. Taj nam zakon govori, da je jedini pravilan put, kojim treba da stupa fiziologija kao nauka o životu, da polazimo od poznata, od unutrašnjega našeg života, hoćemo li objasniti nepoznato, t. j. spoljašni svijet. Zato udaraju materijalizam i mehanizam sasvim pogrešnim putom, jer hoće spomoću spoljašnjeg svijeta, na osnovi hipotetskih objekata naših osjeta da objasne poznato, naš unutrašnji svijet i ono, što nazivamo životom. Sasvim je pogrešno očekivanje, da ćemo našim osjetilima otkriti u živoj prirodi nešto drugo, negoli u mrtvoj. Naša naime osjetila primaju i mi opažamo sasvim ograničen niz procesa, koji su svi u bitnosti gibanja. Gibanje je na pr. ono, što se vođeno našim vidnim živcem do mozga očituje našoj svijesti kao svijetlo i boja, gibanje je i ono, što se posredovanjem slušnoga živca prikazuje našoj svijesti kao zvek; gibanja, i to samo gibanja izazivaju sve naše osjete mirisanja, kušanja, temperature i tištanja. Barem nas fizika tako uči!

No mi imamo za promatranje žive prirode jedno osjetilo više, a to je t. zv. nutrašnje osjetilo (»der innere Sinn«), kojim promatramo i pratimo stanja i procese svijesti. Protivan sam nauci, da su potonji procesi po svojoj bitnosti također procesi gibanja. S tim se naime ne slaže prosta činjenica, da nijesu sva stanja i sve promjene u našoj svijesti prostorno poređana. Prostorno je poređano samo ono, što je ušlo u našu svijest na vrata vizualnog, taktilnog i kinestetskog osjetila. No naši osjeti, naša čuvstva, efekti, nagoni i nepregledni red predodžaba nijesu nikada prostorno poređani, već uvijek samo vremenski. O mehanizmu zato tu nema ni govora. Moglo bi se doduše navesti protiv toga shvaćanja, da se to tako samo čini, a uistinu su i spomenuta stanja naše svijesti prostorno poređana. No taj je navod potpuno labav! Razlog naime, da su objekti spoljašnjeg svijeta, što ih zamjećujemo svojim osjetilima, prostorno poređani, nije ništa drugo nego to, što nam

se oni pričinjaju kao prostorno poredani, jer ih opažamo ujedinjenim posredovanjem našega vida i opipa. Za vascijeli pak svijet, što ga zamjećujemo unutrašnjim našim osjetilom, pada i taj prividni razlog. Nema dakle nikakvoga povoda rečenom prigovoru.

Zato treba da fiziologija kao nauka o životu počne s fiziologijom čovjeka, jer je čovječji organizam — premda najkomplikovaniji — jedini, kod kojega nije istraživanje upućeno samo na naša osjetila, na rezultate fizike i kemije, kojima istražujemo spoljašnji svijet, mrtvu prirodu, nego prodiremo u njegovu najdublju unutrašnjost spomoću »unutrašnjega osjetila«, opažanjem samoga sebe, koje onda daje ruku fizici, što dolazi spolja.

Polazeći s toga stajališta iznosi B u n g e, da su život i životni procesi takvi, da ih nikada nećemo moći spoznati i objasniti rezultatima fizike i kemije, kako to zastupaju mnogi drugi fiziolozi. Svoje je stajalište nazvao najprije »vitalizam«, no u najnovijem izdanju svoga udžbenika prozvao ga je »idealizam«, a završava ovdje ukratko prikazano predavanje ovim karakterističnim riječima: »Sollte nicht vielleicht jede Zelle und jedes Atom ein beseeltes Wesen sein und alles Leben nur Seelenleben!« To će reći: nije li možda svaka s t a n i c a i svaki a t o m duševno biće, a sav život samo duševni život.

Tako evo, opravdava odlični njemački fiziološki kemičar B u n g e u prirodnim naukama i u fiziologiji kritično »idealističko« stajalište, što ga je prvi u filozofiji jasno razvio njemački filozof K a n t, pa se zato i često naziva »Kantov Kopernički čin«, kojim su Nijemci osobito ponosni.

Naprotiv »idealističkoj« filozofiji, kojoj smo osnovu gore prikazali, stoje dakako shvaćanja drugih filozofskih struja starijeg i novijeg datuma, t. zv. realista, empirista, psihologista. No ja sam stavio sebi za zadatak, da prikažem, kako odnos spoljašnjeg i unutrašnjeg svijeta shvaćaju prirodoslovci, a ne filozofi, pa ću zato sada iznijeti još i naročito shvaćanje njemačkoga fiziologa V e r w o r n a, da vidimo, koliko se udaljuje od prikazanog »idealističkog« stajališta.

Kad naš seljak pogleda na široku livadu, na kojoj je porasla bujna zelena trava, puna šarena cvijeća, govori: nije

još vrijeme košnji, još se livada odviše žuti od žutih cvjetova; kad se zacrveni od crvenih cvjetova, kosićemo. Pa zaista, promatramo li boju cvjetova po našim lijepim livadama, vidjećemo, da u rano proljeće prevladavaju bijeli cvjetovi, nešto poslije dolazi prevlast žutih, a nakon njih napokon prevlast crvenih. Očito je, da ta izmjena boja stoji u vezi sa sve jačim svijetlom, kojim Sunce blagotvorno obasjava naše livade.

Sunce! Roditeljica naše Zemlje, izvor sve žive sile i svega gibanja, svega života i rada na Zemlji!

A sada da nabacimo pitanje: da li se naše oko, kojim gledamo šarene boje po livadama, razvilo utjecajem Sunca ili je naše oko stvorilo veličanstveni fenomen, što ga nazivamo Sunce?

Prirodoslovci, t. j. naučenjaci, koji svestrano proučavaju upravo spoljašnji svijet, koji su u tom svijetu otkrili nesamo neiscrpno blago interesantnih činjenica, nego su ujedno počeli ulaziti u trag silama i faktorima, što izazivaju i pokreću pojave i promjene u mrtvoj i živoj prirodi, ne mogu se zadovoljiti sa stajalištem, da je taj spoljašnji svijet, njihova marna i mučna istraživanja, knjiga sa sedam pečata, u koju nikada neće moći dublje i pravo zaviriti. Ne mogu se pomiriti s mišlju — premda je zastupaju najodličniji filozofi — naime da smo i mi sami, onako, kako se znamo, kao i sva šarena i grandiozna priroda i svijet oko nas, onoliko, koliko ga možemo spoznati, tek fenomeni našega mozga, dotično našega »unutrašnjega svijeta«. Zato su neki prirodoslovci nastojali obrazložiti, da najprije o b j e k t i v n o egzistuju pojave i promjene u t. zv. mrtvoj prirodi i onda, da mi neprestano upoznavamo tjelesa u prirodi oko nas upravo onako, kakva zaista i jesu. Kao primjer navešću misli o tom problemu, što ih je razvio spomenuti njemački fiziolog Max V e r w o r n, profesor fiziologije u Bonnu, u uvodu svoga omašnog djela »Allgemeine Physiologie« (posvećeno upravo uspomeni Ivana M ü l l e r a!). Svoje razlaganje upire V e r w o r n osobito na znatnost uvjeta ili kondicija, kod svake pojave i unutrašnjega i spoljašnjeg svijeta, pa poradi toga naziva svoje stajalište »k o n d i c i o n i z a m«. Evo ukratko njegova razlaganja:

U mnoštvu iskustava, što ih je čovječanstvo steklo tijekom svoga duševnoga razvitka, nalazi se jedno od općenite i dominantne vrijednosti, a to je spoznaja zakonitosti u prirodi. Ta zakonitost ne znači ništa drugo nego činjenicu, da je svako stanje i svaki proces potpuno određen sumom svih svojih uvjeta. Gdjegod se nalaze isti uvjeti, javljaju se i ista stanja, isti procesi i promjene. Iz te spoznaje slijedi jasno, što je zadatak naučnoga istraživanja. On je u tom, da uglavi svekolike uvjete neke pojave i promjene. Ako su pak svi uvjeti određeni, onda je i dotična pojava i promjena potpuno naučno objašnjena.

Pogrešno je zato, kad se od naučnoga istraživanja zahtijeva, t. zv. »kauzalno objašnjenje« neke pojave ili promjene, jer se kod toga drži, da svaka pojava ima i izvjestan »uzrok« i da je tek onda objašnjena, kad se zna taj njen uzrok. No analiza pojma uzrok dovodi nas do toga, da nema uopće u svijetu pojave ili promjene, koja bi imala samo jedan uzrok. Ono, što mi faktično možemo uglaviti, jesu uvjeti, od kojih pojava ili promjena zavisi. Svaki eksperimenat nam to jasno pokazuje. Zato uz uvjete nema više mjesta za uzrok ili uzroke. To je stajalište nazvao kondicionizam.

No mogao bi tkogod dobaciti, da još nijesmo objasnili neku pojavu time, što smo uglavili njene uvjete ili kondicije; jer oni nam ništa ne govore o kakvoći, o kvaliteti te pojave. No to ne stoji. Jer »uvjeti« sami za sebe nijesu ništa drugo, nego stanja i procesi, dakle stvari određenih kvaliteta. Zato svaki uvjet reprezentuje sasvim specifičan kompleks kvaliteta, koje mi poznajemo kao osjete naših osjetila. Kad mi dakle neku komplikovanu pojavu ili promjenu svodimo na njene uvjete, rastavljamo je na sastavine i utvrđujemo ujedno njenu zakonsku zavisnost od njih. Proces neki ili neko stanje nije upravo ništa drugo, nego cjelokupan kompleks njegovih uvjeta. Ako je taj cjelokupni kompleks uvjeta ispunjen, to opstoji ili se vrši izvjesna pojava ili promjena, jer su one identične s njim. Analizujemo li dakle uvjete nekog stanja ili neke promjene, to analizujemo dotično stanje i promjenu.

Zato ne poznajemo apsolutnih, izolovanih, sasvim nezavisnih pojava i stvari! Svuda ćemo u prirodi naći tačnim ispi-

tivanjem, da opstoje odnosi izmedu pojedinih stvari i pojava, da je svaka stvar uvjetovana drugima, ali je ujedno i ona uvjet za druge stvari i pojave. Poznajemo li dakle svekolike uvjete, od kojih zavisi neko stanje ili neka promjena, to smo ujedno potpuno upoznali i samo stanje ili promjenu.

Kondicionizam drži:

1. Svaka je pojava i svaka promjena saglasno određena cjelokupnošću svojih uvjeta.

2. Svaka je pojava i svaka promjena identična s cjelokupnošću svojih uvjeta.

Pa što nam govori kondicionizam o odnosu spoljašnjeg i unutrašnjeg svijeta? Istražujemo li neko tijelo, na pr. komad krede, to kažemo: kreda je bijela, tvrda, teška itd., a sve su to samo naši vlastiti osjeti. Drugo ništa osim naših osjeta ne možemo naći u kredi, ni u kojem drugom tijelu spoljašnjega svijeta. Sad se obično odatle stvara zaključak: budući da ne možemo na stvarima spoljašnjega svijeta naći ništa drugo, nego naše vlastite osjete, to je egzistencija svijeta van nas hipotetska, a spoljašnji je svijet samo sadržaj naših osjeta. No kondicionizam nadovezuje na to: istina, rečena se tvrdnja osniva na našem iskustvu, no mi se nijesmo poslužili cijelim iskustvom, što nam u tom pogledu stoji na raspolaganje. Tvrdnja naime ta počiva samo na primarnom iskustvu, na osjetima, a mimoilazi posve ono sekundarno iskustvo, koje nas dovodi do spoznaje zakonitosti. Iz prvoga naime stavka kondicionizma slijedi, da se mora neumoljivom nuždom i zakonitošću izvršiti neka promjena ili pojava, ako su ispunjeni i oživotvoreni svi njeni uvjeti, bez obzira na to, da li je ta pojava ili promjena u vezi s našim osjećanjem ili zamjećivanjem, osim ako i to nije svakako nuždan uvjet dotične pojave ili promjene. Stotinu i stotinu pokušaja možemo izvesti za potvrdu tog zaključka! Ako je pak tako, onda se promjene vrše u spoljašnjem svijetu po izvjesnoj zakonitosti i onda, kad mi ne zamjećujemo; drugim riječima, opstoje tjelesa, opstoji svijet i van naše svijesti. Mi dakako ne trebamo da budemo uvijek u vezi sa svim stvarima spoljašnjeg svijeta, a to je onda, kad nijesu udešeni uvjeti za stvaranje osjeta, kad naša osjetila nijesu u kontaktu s izvjesnim stvarima spoljašnjeg svijeta.

Što su dakle prema tom stajalištu stvari same za sebe (»die Dinge an sich«), t. j. onda, kad su odriješene od mojih osjetila, kad ih više ne zamjećujem?

Na to pitanje, kojim su se toliko mučili filozofi, odgovara kondicionizam: ono ne znači ništa drugo nego zahtjev, da spoznamo što su stvari, a da ih kod toga razriješimo od naših pomagala spoznaje; a to će reći, m i b i s m o h t j e l i s p o z n a t i s t v a r i, a d a i h n e s p o z n a m o! Zato je predašnje pitanje samo prividan problem, onakav na pr. kao onaj o »kvadraturi kruga« i o realizovanju »perpetuuma mobile«, kojima se ozbiljna nauka danas više ne bavi.

Nemamo poradi toga pravo zaključivati na osnovi toga, što ne možemo razriješiti jedno krivo postavljeno pitanje, naime što su »die Dinge an sich«, da nam je spoljašnji svijet za spoznaju zauvijek zatvoren. Naprotiv mi spoznajemo neprestano faktični svijet, jer neprestano stvaramo o njemu osjete i predodžbe i to uvijek onda, kad realizujemo za to potrebne uvjete, t. j. kad stavljamo svijet u doticaj sa samim sobom. Tim upoznavamo zbilju i stvari spoljašnjega svijeta upravo onako, kakve one jesu. Kod toga su i pojave našega unutrašnjeg svijeta, naše svijesti jednako zbilja, jednako »die Dinge an sich«, kao i stvari, pojave i promjene spoljašnjega svijeta. Sve zajedno jesu sastavine zbilje, faktičnoga svijeta!

Ima li prema tome stvari, koje ne možemo staviti s nama u doticaj, jer nijesu osjetno zamjetljive, stvari, koje će nam poradi toga ipak zauvijek ostati tajne i nepoznate? Možemo li upoznati ono, što se zove naša unutrašnjost, naša psiha? Može li se sa stajališta kondicionizma premostiti jaz između spoljašnjega i unutrašnjeg svijeta?

Sasvim je pogrešno, kad mislimo, da se spoznaja jednoga akta naše unutrašnjosti, na pr. stvaranja osjeta o nekom predmetu, recimo o ruži, ima sastojati u tom, da ćemo mi gledajući mozak čovjeka, u čijoj se svijesti stvara osjet o ruži, vidjeti ili upoznati neku maglovitu, nematerijalnu, umanjenu sliku ruže! Sa stajališta kondicionizma ne može o tom biti ni govora; jer jednake promjene i jednaka stanja mogu nastupiti samo ondje, gdje su jednaki uvjeti. Gledam li dakle mozak drugoga čo-

vjeka, dok on zamjećuje ružu, to dakako ne mogu dobiti osjet ruže, nego osjet njegova mozga. Kod njega i kod mene nastaju sasvim različiti osjeti. No zato, što ne mogu u mozgu opaziti nematerijalnu sliku ruže, ne slijedi odatle, da taj osjet kao psihički akt nije uopće zamjetljiv i pristupačan našoj spoznaji. Prema našem stajalištu svaka je pojava i stvar potpuno određena cjelokupnošću uvjeta, jer ona je s njima identična. Analizujemo li uvjete osjeta, to analizujemo i sam osjet. Kad bi raspolagali potpunim znanjem o svim procesima, što su se izvršili, otkad je upalo od ruže reflektovano svijetlo u naše oko, sve do podražaja i procesa u ganglijskim stanicama vidne sfere našega mozga, to bi time bio i osjet sam potpuno izrečen i upoznat, pa bi bilo apsurdno tražiti još neki nepoznati ostatak ili pače držati, da uopće ne možemo spoznati osjet. Sa stajališta kondicionizma svaki je osjet jednako tako objekat sjetilnoga zamjećivanja kao i svako drugo tijelo i zato pada dualizam, t. j. principijalna razlika između spoljašnjega i unutrašnjeg svijeta.

Ipak treba priznati, da je prahistorijska misao o razlici duše i tijela, koju kondicionizam smatra zabludom, bila u razvitku ljudskoga mišljenja od vanredno velike vrijednosti, jer zablude su gdjekad većma poticale čovjeka na istraživanje i misaoni rad, negoli istine!

Kondicionizam drži, da ne postoje dva niza procesa, koji teku paralelno, kako to hoće dualizam, nego samo jedan jedini. Ono, što može dualizam dokazati, samo jeste to, da su pojave unutrašnjega svijeta uvjetovane između ostaloga i izvjesnim procesima u našem mozgu. Kako mi pak možemo stvarati osjete i predodžbe o fiziološkim kao i o svim drugim procesima u prirodi i svijetu, to su i pojave naše svijesti, našega unutrašnjeg svijeta, pristupačne našem istraživanju upravo onako, kao i sve druge stvari u svijetu. Ustanovimo li jedanput sve njihove uvjete, to nam ne preostaje više ništa tajno i sakriveno u njima. Principi pak za istraživanje našega unutrašnjeg svijeta mogu biti samo principi istraživanja uopće, t. j. istraživanje uvjeta pojavâ i promjenâ. Na tom pak putu ne nailazi istraživanje na principijalno nepremostive za-

preke i granice. Istraživanje je slobodno i neograničeno i dopire donle, dokle i beskonačan svijet!

Tako objašnjavaju svoje stajalište o odnosu unutrašnjega i spoljašnjeg svijeta Bunge i Verworn. Ja sam zato prikazao upravo njihovo razlaganje, jer po svom stručnom naučnom radu pripadaju među odlične predstavnike biokemije i fiziologije.

Ima naročita skupina prirodoznanaca, koji su i protiv svoje volje — kako je to opazio Wilhelm Wundt — dospjeli do rješavanja metafizičkih pitanja. Skoro su svi takvi prirodoznanci udarili monističkim pravcem. Naročito se pak među njima ističu kao tri etape u razvitku monističkoga shvaćanja svijeta Ernst Haeckel, Wilhelm Ostwald i Ernst Mach. Njihova se nastojanja kreću u okviru monizma, ali je interesantno, da oni traže izlazak i iz materijalizma i iz spiritualizma. Njihova istraživanja ne svode se ni na materiju ni na duh, i oni obje te supstance uzimaju kao jedno jedino i jedinstveno zakonsko zbivanje u Svemiru. Prema takvome shvaćanju ima samo jedna vrsta pojava.

Za takvo shvaćanje najkarakterističniji su radovi Rikarda Avenariusa, koji u svojim nastojanjima polazi s materijalističkoga stajališta, a dolazi do približno jednakih rezultata kao i Ernst Mach, koji je svoj rad razvio s idealističkoga stajališta. Kao i kondicionizam drži njihov monizam, da su svi elementi Svemira u funkcijskim odnosima (proširen matematski ili kvantitativan pojam i na kvalitete), t. j. promjene u jednima zavise od promjena u drugima, pa prema tome čine jednu jedinstvenu cjelinu. Po Machu takvi su elementi Svemira osjeti, a prema nauci Avenariusovoj oni su materijalne prirode. Tako čini čovjek jednu zakonsku cjelinu zbivanja (događanja — »Svemir je samo jedan događaj«) sa svim elementima, s kojima on dolazi u doticaj. T. zv. unutrašnji svijet nije skup nekih bitno zasebnih pojava nekoga od materije bitno različnoga nosioca, nego je to samo, kako uči Avenarius, jedna naročita izjava cjeline zavisna o sustavu C (tako on naziva koru velikoga mozga) i prema tomu čini taj tobožnji unutrašnji svijet samo jednu zakonsku cjelinu

zbivanja sa svime, što dolazi sa čovjekom, dotično s korom velikoga mozga u doticaj i nema razlike između tih pojava (elemenata) i ostalih elemenata Svemira. Na osnovi takvoga stajališta u shvaćanju svijeta zaista nema razlike između duha i materije s metodološke strane, naime sa strane ispitivanja unutrašnjega i spoljašnjeg svijeta, pa mu se savremena nauka i psihologija i prirodne nauke zaista i približuju. Glavna je korist od toga nauci, što se iz nje uklanjaju zališna, nepotrebna pitanja (na pr. što je duša?), a komplikovana naučna pitanja svode se time na prostije oblike.

U svim pitanjima praktičnoga života, a po tome i same nauke, zaista je odlučno, da se idealista i realista apsolutno jednako treba da vladaju u praktičnom životu. To nas pak neminovno upućuje na misao, da je faktično samo jedno stajalište u shvaćanju svijeta i života i da to jedno stajalište nije ni čisti idealizam ni čisti realizam, već su to samo dva različita puta, kojima polazi čovjek otkako je počeo da naučno ili kritično promatra svijet i život. Danas se već nekako i naslućuje, da oni vode jednome cilju, jednoj spoznaji svijeta, a ta neće biti ni materijalistička ni spiritualistička.

Prve zametke takvu shvaćanju osnovao je Herbert Spencer. Na osnovi njegova učenja čovjekova spoznaja počela se shvaćati kao organ za snalaženje u životu, ili, kako bi se ta misao stilizovala u nauci, počela se čovjekova spoznaja promatrati biološki, t. j. kao sredstvo za održanje njegova života. Pa dok ta misao ima i najneznatnije značenje u filozofskom promatranju svijeta, dotle također i vrijedi mišljenje, da svijet, u kojem živimo, nije zbog nas stvoren, nego da smo upravo mi njegov produkat, a prema tome njegov su produkat i naša osjetila, i naš razum, itd. To pak znači, da mi nijesmo početak i uzrok, nego tek učinak ili posljedica svega zbivanja na Zemlji, t. j. u jednom užem krugu događanja u Svemiru.

Napredak matematike u 17. i 18. stoljeću doveo je nauku do idealizma, do Hegelova čovjeka — ili tvorca Svemira; prirodne nauke 19. stoljeća dovele su nauku do shvaćanja, da je čovjek tek atom u tom velikom događaju. Pa ako se odatle i otvara, što se čovjeka tiče, jedna sužena perspektiva, to se

s toga stajališta otvara s obzirom na cjelinu, na život, jedno istinsko i pravilno shvaćanje velikih sila.

Ostaje dakako slobodno svakome čitaocu, da prema izlaganju spomenutih prirodoslovaca zauzme svoje vlastito stajalište u pitanju odnosa spoljašnjega i unutrašnjeg svijeta, t. j. da se prikloni bilo realizmu, bilo idealizmu, bilo kojem drugom filozofskom ili religijskom shvaćanju ili da možda izgradi sam neko posredno, pače i sasvim samostalno shvaćanje. Znak je kulturne snage i kulturne visine narodne, kad se pojedinci razilaze u rješenju filozofskih problema; no gdje na osnovi studija i razmišljanja izgrađuju svoja shvaćanja, a ne primaju onako sve zajedno, što im se naturi i dobaci!

Neka mi bude dopušteno na svršetku, da u prikazanom pitanju s nekoliko riječi označim svoje stajalište:

Spoljašnji svijet, istina, upoznajemo našim osjetilima; ona su vrata u naš unutrašnji svijet. No prema teoriji evolucije i descendencije razvio se čovjek, kao i cijela šarena sadašnja živa priroda na našoj Zemlji iz primitivnih početaka, iz prostih organizama i sićušnih prvobitnih klica i stanica. Pokretne su sile tog razvitka jamačno vrlo različne: uz Darwinov princip »borbe za život«, Lamarckov princip prilagođivanja i adaptacije organizama, Kropotkinov princip međusobnog potpomaganja itd. učestvovali su i drugi prirodni faktori u tom, da je došlo do grandiozne slike života, kako je mi danas gledamo.

Ako je tako, onda nema sumnje, da se i naš živčani sistem, da su se i naša osjetila i njihovi završeci, koji su prema Müllerovom zakonu »specifične energije osjetila« udešeni za percepciju nadražaja spoljašnjega svijeta, razvili postepeno iz prostih sjetilnih organa nižih organizama.

Zato ima i naš unutrašnji svijet svoj razvitak, svoju evoluciju. Ni on nije od iskona snabdjeven Kantovim kategorijama! One mogu da budu i »apriorne« u današnjem čovječanstvu, ali su one u nama izgrađene dugim životom organizama i generacija čovječanstva, što znači životnim iskustvom (»aposteriori«). Aristotel je na pr. teškim naučnim radom došao do pojmova oblik i sadržaj, a današnji čovjek služi se

njima osobitom lakoćom i, čini nam se, kao da su mu sami po sebi jasni!

Bile pokretne sile toga razvitka (evolucije) koje mu drago, to one ne mogu biti ništa drugo, nego rezultante silâ i zakonâ, koji vladaju i koji su vladali u spoljašnjem svijetu, a mi ih polako upoznavamo proučavajući energiju i materiju, posljednje instance, do kojih dolazimo ispitivanjem Prirode. Naše je znanje o materiji i energiji doduše još uvijek krnje i neznatno, ali to nije nipošto razlog, da držimo, kao da pojave i procesi naše unutrašnjosti i života uopće slijede posve druge principijalno različne zakone, nego procesi i pojave spoljašnjega svijeta, pod čijim su se utjecajem i u vezi s njima bez sumnje razvile i pojave života i pojave naše svijesti. Zato držim, da svestranim proučavanjem fizioloških procesa naših osjetila i živčanoga sustava, metodama fizike i kemije, zatim proučavanjem spoljašnjih utjecaja, na pr. otrova, patoloških procesa, narkotika itd. na naš duševni život, i to u vezi s fiziološkim procesima, sakupljamo polako i postepeno materijal, koji će jednom, ma i u dalekoj budućnosti, poslužiti, kao osnova za egzaktan pogled i objašnjenje naše unutrašnjosti, naše svijesti. Obrnuti put, put iznutra, kojim idu tako zvani idealisti, bio on ne znam kako interesantan i uzvišen, vodi upravo do hipertrofije našega organa za spoznavanje. Kao dokaz tome neka služi kaos, zbrka, babilonski toranj a naročito nemoć u shvaćanjima našega unutrašnjeg svijeta, počevši od najstarijih filozofa do današnjih!

ALFABETSKO KAZALO

Abderhalden 523, 530, 532, 541, 542, 543, 546, 549, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 583
acetaldehid 81, 160, 678
acetali 76, 158
acetamid 122, 249
acetanilid 249
acetati 93
acetil 103
acetilaceton 167
acetilbromid 177
acetilen 139, 143, 144, 160, 232, 321
acetilklorid 87, 103, 121
acetiloctena kiselina 191
acetilovanje 103
acetofenon 270
aceton 49, 59, 70, 83, 84, 233
acidalbuminati 549
adenin 558
adicija 51, 71, 124
adrenalin 300, 641
adsorpcija 599
— istiskivanja 602
aether sulfuricus 100
akceptor 672
akridin 342
akrilna kiselina 153
akrolein 151
akroza 435
aktivator 672
alanilserin 579
alanin 195, 338, 484, 528
alantoin 215
Albu 420
albuminati 543, 544
albuminoidi 543
albumoze 542, 548
aldehid 56
aldehidamonijak 77, 82
aldehidi 69, 74
aldehidska smola 75
aldohidraza 675
aldoksimi 73
aldol 76, 497
aldoze 424
aleuronska zrnca 542
alilen 143
alilni alkohol 150
— bromid 149
— haloidi 149
— klorid 149
— sulfid 150, 382
alizarin 314, 317, 318
alkalijski albuminati 549
— cijanid 123
— izocijanid 123
alkaloidi 188, 298, 319, 325, 343
alkileni 140
alkohol dehidrogenatus 74
— obični 678
alkoholati 98, 243
alkoholdehidraze 676
alkoholi 51, 138
alkoholsko vrenje 649, 677
aloksan 214
aluminij 338
aluminijev acetat 93
amfinaftokinon 314
amfoliti 609
amidaza 666, 669
amidonaftalinsulfonska kiselina 312
amidoskupina 116

amigdalin 199, 265
amikronske čestice 620
amilaza 664
amilen 140
amilni alkohol 62, 64
— nitrit 106
amilobakter 64
amiloceluloza 461
amiloid 561
amilopeptin 461
amiloza 461
amini 117
aminofenoli 289
aminokiseline 193, 522
α-aminomaslačna kiselina 530
aminopiridini 323
aminopropionska kiselina 194
α-aminopropionska kiselina 528
aminoskupina 116
amonijak 12, 368, 374, 390, 541
amonijev acetat 121
— formijat 198
— karbaminat 211
— natrijev racemat 187
— — tartarat 187
— urat 213
amylum 59, 458
anhidrid ftalne kiseline 282, 316
anhidridi alkohola 99
anilidi 249
anilin 238, 247, 280, 438
anilinske boje 255
anilinski nitrat 257
anilinsko žutilo 290
anilinum hydrochloricum 248
anizol 247
antiberiberi-vitamin 636
antidiazospojevi 256, 260
antipirin 328
antirahitični vitamin 637
antiskorbutski vitamin 637
antivinska kiselina 180, 185
antracen 314, 316
antracensko ulje 314
antrakinon 316, 317
antranilna kiselina 282, 292, 340
Antropov 3
apsolutni alkohol 62
aqua amygdalarum amararum 199
arabinoza 427, 438
arabinska kiselina 488
arabit 164
arginaza 531, 666, 669
arginin 212, 530
Aristotel 696
aromatski spojevi 218, 231
Arrhenius 418
arsacetin 262
arsen 384
arsini 135
asfalt 232
asimetrijska izomerija 237
— sinteza 272
asimetrijski ugljikov atom 65
asimilacija 368, 475
asocirane tekućine 132
asparagin 534
asparaginska kiselina 534
aspirin 295
atoksil 262
atropin 348
auksohromne skupine 307
autoliza 670
Auwers K. 315
Avenarius R. 694
azelainska kiselina 156
azobenzol 252
azoboje 252, 289
azooksibenzol 252, 254
azot 370
azotometar 22

Bacillus acidi lactici 181
— butyricus 94
Bacterium aceti 92
bademova kiselina 271
Baeyer 335, 340, 480, 481, 483, 654
Baeyerova reakcija 142
— sinteza 335
— teorija napetosti 146

bakar 388
bakreni glikokolat 585
Bang I. 485, 557
Barbieri 535
barbiturna kiselina 211
Baskov 510
Baumann 643
Bechhold 397, 631
Beilstein 12
Beilsteinova reakcija 13
benzaldehid 265
benzalklorid 265, 305
benzamid 269
benzidin 252, 302
benzilamin 273
benzilklorid 273, 302
benzilni alkohol 264
benzin 32, 63
benzoati 268
benzofenon 270, 302
benzoilklorid 268, 269
benzoilni glikokol 267
benzojeva kiselina 265, 266, 469
benzokinon 280
benzol 9, 220, 231, 239, 266, 284
benzoldiazonijski nitrat 257
— sulfat 257
benzolmonosulfonska kiselina 240
benzolov prsten 231
benzolova jezgra 234
benzolsulfamid 241
benzolsulfonska kiselina 265
benzonitril 260, 267
Bergmann M. 575, 578, 579, 580, 583
Bergson 684
»beriberi« 632
berlinsko modrilo 202
Bernard Cl. 466, 518
Berthelot 6, 89, 107, 161, 378, 485, 495
Berzelius 650, 651, 653
Besanez 536
Bessemerov proces 380
bidestilovana voda 622
Biedel 644
bijeli indigo 431
Biltz 618
biokemija 355
biokemijska sinteza 7
biosterini 637
Birkeland 373
birsa 183
Bittoov reagens 577
biuret 209, 566
biuretska reakcija 209, 540, 566
bjelančevine 370, 630
borani 4
Bosch 376
Bourgeois 528
Bourquelot 680
Braconnot 527
Bredig 272
broj osapunjenja 495
brom 13
bromoform 51
Brownovo gibanje 612
brucin 353
Bubanović 629
Buchner 650, 654, 679
Bunge 362, 367, 401, 404, 406, 416, 661, 686
Bunsen 135
butan 55
butilacetilen 143
butilenski glikol 159
butilni alkohol 55, 64
butiril 103
Butlerow 80

Cagniard-Latour 650
Cannizzaro 675
Cannizzarova reakcija 565
Car 683
Cariusova peć 24
Carnotov zakon 685
Caro 377
Caventou 351
celobioza 457, 471
celulaza 665
celuloza 468
celulozin ksantogenat 470

celulozni acetat 471
cerebron 515
cerebronska kiselina 515
cerebroza 444
cerebrozidi 444, 503, 514
cetaceum 68
cetilni alkohol 68, 107, 488
Chevreul 6, 495
Ciamician 326, 327
cijanamid 205
cijanhidrin 179, 194
cijanhidrinska sinteza 435
cijanidi 199
cijankalij 12, 200
cijanova kiselina 202
— skupina 197
cijanovodična kiselina 71, 198
cijanovodik 197, 321
cijanurova kiselina 202
ciklični spojevi 9
cikloheksan 219, 280
cimetna kiselina 274
cimetni aldehid 274
— alkohol 273
cimol 222, 245
cinhonin 188, 351
cinkov dietil 137
— dimetil 137
— dipropil 137
ciprin 546
cirkulacija dušika 370
— ugljika 365
— vodika 368
cistein 529
cistin 529
cistinurija 529
citozin 359
citral 152
citrati 189
citromyces 190
Cole 537
Couper 8
»cracking process« 32
Cramer 514, 528
Cremer 680
cremor tartari 184
crvena krvna sol 201
Curie 635

Četrunova kiselina 189, 450

Dakin 576
Daniellov pipac 145
Darwin 696
Davy 31
de Vries 418
dehidratizacija koloida 615
dehidraze 672, 675
dehidrogenaze 672
dehidrovanje alkohola 674
dekalin 311
dekstrin 460, 462
dekstroza 441
Delaville 534
denitrirkovanje 374
depsidi 298
deskriptivna biokemija 388
desmotropija 192
desna galaktoza 444
— glukoza 440, 473
— manoza 446
— vinska kiselina 183
dezmolaze 663, 670, 674, 677
dialdehidi 167
diaminodiazobenzol 253
diaminodioksiarsenobenzol 263
diarsenobenzol 261
diazobenzol 254
diazonijske soli 255, 256
diazonijski hidroksid 258
— kiseli sulfat 259
— klorid 291
— kloroplatinat 257
diazoocteni ester 255
diazospojevi 254
diazotovanje 243, 255
dicijan 197
dietilni etar 99, 100
— tioetar 133
difenil 301, 319
difenilamin 250

difeniletar 246
difenilmetan 302
difosfobenzol 261
difuzer 450
difuzija koloida 628
digitonin 505
dihidroantracen 316
dijamant 236
dijastaza 60
dijodtirozin 643
diketoni 167
diketopiperazin 196, 568, 576, 577
9—10-diklorfenantren 319
diklormetan 48
dikloroctena kiselina 178
diklortoluol 264
dimetilamin 120
dimetilanilin 251
dimetilglikogen 468
dimetilketon 83, 84
dimetilksantin 216
dimetilpiridin 323
dinamit 163
dinamska biokemija 388
dinitrobenzol 275
dinitronaftol 314
dioksibenzojeva kiselina 296
3, 4-dioksifenantren 319
dioksijantarna kiselina 183
dioksistearinska kiselina 489
dipenten 226
Dippelovo ulje 321, 326, 335
dispergovane čestice 587
dizmutacija 676
Döglingova kiselina 489
dominanta 683
donator 672
Drechsel 536
Driesch 683
dualizam 693
Dumas 20
Dumasova metoda 20
dušik 12, 20, 116, 370, 390
dvostruki vez 71
Đaja I. 655

Ebonit 229
Ehrova otopina 171
efedrin 642
Ehrlenmeyer 149
Ehrlenmeyerovo pravilo 151
Ehrlich F. 532
Ehrlichov diazoreagens 289
— lijek 263
ekgonin 550
ekgoninska kiselina 28, 527
elaidinska kiselina 156
Elejci 686
elektroendosmoza 607
elektroredukcija nitrobenzola 253
elementarna organska analiza 11
Embden 528, 564, 565
empirijska formula 27
emplastrum 97
emulzijski koloid 603
emulzin 199, 265, 660
encimatska sinteza 680
encimi 647
enolski oblik 190
entelehija 685
enterokinaza 668
eozin 284
erepsin 666, 669
ergosterin 193, 504
eritrit 164
eritroza 426
Erlandsen 510, 513
eruka kiselina 153, 489
ester malonske kiseline 172
esteraze 663
esteri 104, 105
esterifikacija 107
etan 137
etantrikarbonska kiselina 172
etar 99
etilacetilen 143
etilen 139, 140
etilen mliječna kiselina 181
etilenski bromid 141, 157
— glikol 158
— klorid 157

etilenski oksid 159
etiliden mliječna kiselina 181
etilni acetat 105, 107, 108
— alkohol 53, 59, 473
— amin 128
— bromid 241
— cijanid 86, 123
— jodid 44, 52
— kiseli sulfat 100, 105
— merkaptan 131
— nitril 86, 123
etiofilin 556
etioporfirin 554, 556
Euler H. 655, 680
Eyde 373
Eykman 632

Fagocitoza 50
Faraday 323
fazeolin 545
Fehling 184
fenantren 318
fenantrenov kinon 320
fenetol 247
fenilacetilen 273
fenilalanin 535
fenilbutilen 310
fenilhidrazin 73, 261, 428
fenilni bromid 241
— cijanid 260
— ester octene kiseline 243
— etilni ietar 243
— hidroksilamin 254, 260
— jodid 259
— karbilamin 248
— klorid 244
— metilni amin 251
feniloctena kiselina 271
fenol 221, 241, 259, 308
fenolati 243
fenolftalein 283, 308
fericijanovodična kiselina 200
fermenat 462, 647
Feulgen 565
fibrinfermenat 668
fibrinogen 545
fibroin 525, 547, 576
Fischer E. 7, 80, 194, 195, 211, 213, 215, 216, 298, 328, 424, 428, 430, 431, 444, 447, 456, 498, 524, 538, 539, 548, 549, 558, 566, 567, 569, 572, 573, 574, 576, 577, 578, 581, 660, 661
— H. 554
— M. H. 627, 628
Fischerova ester-metoda 194, 527
fitol 555
fitosterin 503
Fittig 302
fiziološka membrana 501
floroglucin 279, 438
fluiditet 91
fluorescein 283
formaldehid 59, 78, 480
formalin 59, 80, 81
formil 103
formolna titracija 540
formoza 80, 435,
fosfataze 677
fosfatidi 166, 381, 502, 507
fosfini 135
fosgen 206, 210, 268
Frank 377
Fränkel 467, 508
Fraunhofer 479
Fraunhoferove linije 552
frenozin 515
Freundlich 600, 603, 613, 618
Freudlichova adsorpciona izoterma 600
Freytag 514
Friedel-Craftova sinteza 233
Friedemann 628
fruktoza 465
ftaleini 283
ftalilklorid 283
ftalimid 283
ftalna kiselina 282, 309, 336, 369
fuksin 305, 306
fulminati 205

fumarova kiselina 174
Funk K. 634, 635, 636
furfuran 330
furfurol 331, 438
furfurolska reakcija 438
Fürth 629

Gadolcinska kiselina 489
galaktoza 454, 515
galna kiselina 279, 297
Gamgee 514
Gassmann 410
Gaultheria procumbens 295
geokemija 363
geraniol 152
Gibbs W. 597
Gibbsov teorem 99, 598
Gies 514
glandula thyreoidea 383
gliadin 483, 545
gliceridi 488, 495
glicerin 107, 154, 160, 494, 565
glicerinaldehid 565
glicerin-fosforna kiselina 509
glicerinska kiselina 160
glicerinski nitrat 129
gliceroza 426
glicilglicin 568
glicin 156
glikogen 422, 466, 680
glikoklorhidrin 160
glikokol 193, 266, 527
glikokolna kiselina 507
glikoli 158
glikolna kiselina 448
glikolova kiselina 178, 180
glikoproteidi 561
glioksal 167
glioksalaza 676, 678
glioksalna kiselina 190
globulini 544
glukoza 60, 190
α-glukoza 440
β-glukoza 440
glukozamin 443, 540, 546, 561
glukozidi 199, 432
glukuronska kiselina 442, 443
glutamin 534, 535
glutaminska kiselina 534
glutin 548
Gobley 508
Goldschmiedt 352
gorgonin 547
Gorki Maksim 358
Gorup 536
Gräbe 317
grafit 236
granuloza 461
grignardizacija 137
Grignardov reagens 137
Grignardova reakcija 64, 136
grožđana kiselina 183, 185
grožđani slador 441
guajakol 277
guajakova tinktura 675
guanidin 212
guanilna kiselina 557
guanin 557, 558
guano 380
Guldberg 109

Haber 576
Haeckel 694
Hallerova tekućina 100
halogeni derivati 43
Hamburger H. J. 50, 418
Hammarsten 514, 542, 543
Harries 146, 230, 325
Harrigton 643
Hegel 695
Hehnerov broj 491
heksahidrobenzojeva kiselina 221
heksahidrobenzol 219
heksahidrofenol 221
heksaklorbenzol 241
heksakloretan 51
heksametilen 219
heksametilentetramin 79
heksan 41
heksaoksibenzol 281

heliantin 291
Helmholtzova teorija 606
hematin 414
hematoporfirin 554
hemin 533, 554
hemoglobin 525, 414, 422, 550
Hess K. 549
— P. 575
heteroacidne masti 497
heterociklični spojevi 218
heterogeni sistemi 599
Hevea brasiliensis 229
hidrataze 671
hidrazin 73
hidrazobenzol 252, 254
hidrazon 73, 428
hidrobenzamid 266
hidrociklični spojevi 218
— ugljikovodici 217
hidrofilski koloidi 602
hidrofopski koloidi 603
hidrokinon 278
hidroksilamin 73, 317
hidrolaze 663, 666, 671
hidrosol 587
himaza 667
himozin 666, 667
hioscijamin 349
hipofizin 645
hipoksantin 557, 558
hipurikaza 669
hipurna kiselina 267
histidin 537
histocin 669
histoni 546
Höber 518
Hoffmannove kapljice 102
Hofmann A. 232
Hofmeister 542
holin 165
homoacidne masti 497
homociklični spojevi 217, 320
homologni red 30
hondroitin-sumporna kiselina 561
hondromukoid 561
hondrozin 561
Hopkins 537, 581
Hoppe-Seyler 551
hormoni 635, 641
hormovar 644
hrizoidin 291
hromoforne skupine 307
hromoproteidi 550
Hüfner 552
Hume 686

Idealizam 688
indigo 339
indigosulfonska kiselina 341
indigotin 341
indikan 339
indimulzin 339
indoksil 338
indoksil-sumporna kiselina 338
indol 337, 354
Ingenhousz 476
inozinska kiselina 557
inozit 221
insulin 644
interenalin 643
intramolekulska anhidridacija 180
inulin 447, 464
inulinaza 665
invertaza 679
invertin 665
invertni slador 446
inverzija saharoze 679
iperit 134
iracemična vinska kiselina 183
iresolupski koloid 603
ireverzibilski koloid 603
Irvine 457, 471
izatin 338, 339
izatinski klorid 341
izoamilni acetat 107
izobutan 40
izobutilni karbinol 64
izocijanova kiselina 203
izoelektrična tačka 610
izokinolin 334, 336
izokolesterin 503
izoleucin 532
izomaltoza 457
izomaslačna kiselina 93, 94
izomerija 5, 38
izonikotinska kiselina 324
izonitril 123
izopren 145
izopropilni alkohol 55, 63, 161
izopurpurne kiseline 287
izovez 145

Jabučna kiselina 173, 182
jantar 173
jantarna kiselina 172, 454
jekorinska kiselina 489
jod 13, 383
jodgorgonska kiselina 536, 643
jodlecitin 512
jodni broj 155
jodoform 49
jodol 327
jonon 152
Julinov ugljični klorid 275

Kakodilati 136
kakodilklorid 136
kakodilni spojevi 135
kakodiloksid 136
kalcijev acetat 84, 90
— benzoat 270
— cijanamid 205
— saharat 450
— sapun 97
— sukcinat 173
— sulfat 382
— tartarat 184
kalijev cijanid 200
— fericijanid 200
— ferocijanid 200
— formijat 80
— kiseli tartarat 184
— oksalat 169
— pikrat 286
— sapun 96
kalijeva sol ksantogenske kiseline 207
kalium stibylo-tartaricum 185
kamfor 227
— japanski 227
kamforborneol 229
kamforna kiselina 227
Kant 358, 688
Kantov Kopernički čin 688
Kantove kategorije 696
kapilarski aktivne otopine 596
— neaktivne otopine 596
kaprilna kiselina 488
kaprinska kiselina 488
karamel 452
karbamid 208, 412, 531, 669
karbamidski nitrat 209
karbaminska kiselina 211
karbilamin 123
karbilaminska reakcija 247
karbinol 64
karbociklični spojevi 217
karbohidraze 664
karboksilaza 675, 678
karboksilna skupina 86, 103
karbolna voda 244
karbolno ulje 242
karnauba kiselina 488
karnaupski alkohol 488
Karrer P. 575
kataforeza 607, 609
katalaza 670, 672
katalizatori 655, 656
katenični spojevi 9, 28
katran 232, 310, 321
kaučuk 145, 222, 229
kavkaski petrolej 219
kazein 562, 625
kazeinati 562
kefalin 411, 508, 512
Kekulé 8, 234, 235, 309
keratin 547
keratomalacija 635
ketoheksametilen 219
ketoheksoza 426

ketoksimi 73
keton 56, 69, 83
ketonaldehidmutaza 676, 678
ketoze 424
kinin 272, 351
kinoidni prsten 281
kinolin 334, 335, 354
kinolinska kiselina 324, 336
kinon 278, 280, 308
kinonski prsten 304
Kirchhoff 5
kiselinski amidi 117, 121
— anhidridi 103
— broj 493
— halogenidi 103
Kjeldahl 20, 22
kloral 47, 176
kloralhidrat 47, 176
klorcijan 203
klorofil 325, 387, 477, 479, 554
klorofilin 555
kloroform 46, 126
β-klorpiridin 326
klupein 546
Knoop 565
Knorr 325, 328, 329, 330, 353
koagulisani proteini 546
Koch 510
kodein 319, 352
koencim 678
kofein 216
kofermenti 661
kohezija 590
kokain 349
kolagen 548
kolalna kiselina 507
kolamin 512
Kolbeova sinteza 295
kolestan 506
kolesterin 501, 502, 503
kolidin 323
kolin 510
kolodij 470
koloidska otopina 588
kolone 61
kondenzacija 74
kondicionizam 689
kongo-crvenilo 313
konhiolin 547
Königs 335, 343
koniin 345
konstanta brzine reakcije 110, 111
— kemijske ravnoteže 108, 111
kontinuisana destilacija 61
koprosterin 503, 506
korilin 545
kortin 643
Kossel 514, 531, 533, 538, 546, 559, 581
Köttstörferov broj 493
kozimaza 678
kreatin 212
kreatinin 212
kremična kiselina 384
kreozotno ulje 242
krezol 245, 279
kristaloza 294
Kropotkin 696
krotonova kiselina 153, 154
krvni slador 441
ksantin 215, 558
ksantofil 479
ksantogenska kiselina 207, 470
ksantoksidaza 677
kseroftamija 635
ksilidini 249
ksilit 164
ksilol 237
ksiloza 437
Kuhlmann 20
Kühne 548
kumarin 300
kumarinska kiselina 300
kumarova kiselina 300
kuorin 513
kupri-sol ksantogenske kiseline 207
kuproacetilen 144
kupro-sol ksantogenske kiseline 207
kurarin 353

kvalitativna organska elementarna analiza 11, 14
kvartarna amonijeva baza 117
kvasac 649, 650, 653, 655
kvaščeve gljivice 60

Labferment 562
Ladenburg 345, 347
Ladenburgova sinteza 345
lakmus 279
laktati 181
laktid 180
laktoni 180, 435
laktonski vez 180
laktoza 441, 453
Lamarck 696
Lammingova masa 198, 199
lančasti spojevi 9, 28, 30
Lange 621
Langmuir 606
Langmuirova teorija 606
laurinska kiselina 488
Lavoisier 650
lecitidi 511
lecitin 166, 411, 502, 508
ledeni ocat 91
legumin 545
lentoglobulin 545
leucin 531
leukobaze 303
Leuwenhoeck 649
Levene 576
levuloza 448
Lichtwitz 565
Liebermann 317, 505
Liebermannova reakcija 250
Liebig 6, 15, 403, 417, 557, 651, 652, 653, 654
Liebigov »kali-aparat« 18
Liebreich 514
Liesegangovi krugovi 629
lignin 248, 468
lijeva fruktoza 446
— vinska kiselina 183
limonen 146, 226
linolna kiselina 489, 512
liofilski koloid 602
liofopski koloid 603
liotropski red 596
lipaze 663
lipidi 167
lipoidi 58, 102, 167, 381, 482, 509
lipolitski fermenti 95, 499
Liquidambar orientalis 273
liquor cerebrospinalis 621
litijev urat 214
lizin 533
lizol 245
Löw 80
— O. 572
lutidin 323
lycopodium 388

Mach E. 694
malahitno zelenilo 303
maleinska kiselina 174, 281
malonska kiselina 171, 280
maltaza 664
maltosazon 456
maltoza 456, 462
maneotetroza 458
manganov sapun 97
manit 164, 446
manoza 426
Marggraf 5
Martiusovo žutilo 314
maslačna kiselina 93, 442, 498
masne kiseline 85, 88
masni spojevi 29, 30, 89
masti 361, 485
med 332
medureakcije 675
mehanisti 683
melasa 60, 452
melinit 286
melitna kiselina 284
Mendelejev 38, 62
mentan 222
menten 225
mentol 222
merkaptani 131

merkaptidi 133
merkuriformijat 90
merkuroformijat 90
Merseburg 376
»meta« 83
metafenilendiamin 291
metaklorbenzojeva kiselina 292
metakrezol 245
metaksilol 257
metaldehid 83
metan 9, 29, 30, 34, 52, 236
metanitrotoluol 259
metilbromid 45
metiletilketon 83
metilglioksal 677, 678
metilglukozid 432
metilklorid 52
metilnaftalin 311
metilni alkohol 52, 58, 64, 80
— etilni etar 99
— merkaptan 132
metil-normalna-butiloctena kiselina 448
metiloranž 291
metilpirol 327
metiltiofen, 324
metilviolet 305, 306
metvičino ulje 225
Meyer Victor 50
Meyerhof 679
Meyer-Overtonova teorija 518
mezitilen 255
mezoksalna kiselina 192, 214
mezovinska kiselina 183
micele 620
Michaelis 418
Mikšić 171, 437
milimol 613
Millonov reagens 536
miogen 545
miozin 545
miricilni alkohol 68, 107, 488
miristinska kiselina 488
Mitschell Stevens 641
mješoviti etar 99
mliječna kiselina 181, 442, 454, 484, 565, 678
mliječni slador 444, 453
mokraća 397
mokraćevina 208, 360, 374
mokraćna kiselina 213, 370, 558
mokraćni indikan 338
— slador 441
molekulska težina 26
Moleschott 519
monizam 694
monoaminobenzol 247
monobrombenzol 268
monociklični spojevi 218
monoklorbenzol 244
σ-monoklorhidrin 496
monokloroctena kiselina 178
monoklortoluol 264
monometilpiridin 323
monosaharidi 424
monosulfonske kiseline 239
monoze 424
morfenol 319
morfin 314, 352, 353
morfol 319
Mörner 501
mravinja kiselina 89, 125, 454
mucini 541, 545
mukoidi 546
Müller J. 685, 696
Murray 397
mutarotacija 432, 440
Mycoderma aceti 92

Nabubrivanje 626
β-naftakinon 314
naftalin 309, 334
α-naftalinska monosulfonska kiselina 311
nafteni 218
σ-naftilamin 312
β-naftilamin 312
naftionska kiselina 313
α-naftokinon 314
α-naftol 312
β-naftol 312
naftolnatrij 312
Nägeli 620
napetost površine 519
narkoza 48, 517
natrijev acetat 50
— alkoholat 54
— benzoat 268
— etilat 98
— fenolat 243
— formijat 49
— kiseli sulfit 72
— metilat 98
— salicilat 295, 296
— sapun 96
— stearat 495
natronovo vapno 17
Nef 125
nepravilni red 612
neptunizam 397
Nernst 398
Nernstov stavak podjeljenja 599
Neubauer 565
Neuberg 420, 676, 678
neurostearinska kiselina 515
Neville-Winterova kiselina 314
nezasićeni fosfatidi 508
— ugljikovodici 139
Nicolova prizma 65
nikotin 345, 347
nikotinska kiselina 234
nitranilin 287, 308
nitrifikovanje 374
nitrili 123
nitrilska skupina 86, 116, 197
nitrobenzol 237, 254, 259
nitrobutan 130
nitroceluloza 460
nitrofenol 285, 287
nitroglicerin 162
α-nitronaftalin 311
nitroparafini 128
nitrospojevi 129, 238
nitrotoluol 237
nitrozamin 119
nitrozoskupina 116, 127
Nobel 163
Nobelovo ulje 163
Noll 514, 517
Norge-salitra 373
norleucin 532
normalna cijanova kiselina 203
normalni butan 40
— propilni alkohol 63
nukleinska kiselina 556
nukleoproteidi 556

Obični slador 449
ocat 91
octena kiselina 59, 90, 122, 138, 160
odbubrivanje 627
oksalilklorid 171
oksalna kiselina 168, 450
oksamid 171
oksicimetna kiselina 300
oksidaze 570
oksidoredukaze 670, 675
oksifeniloctena kiselina 271
oksihemoglobin 550
oksihidrokinon 280
oksijantarna kiselina 182
oksikiseline 178
oksimetilfurfurol 332
oksimi 73
oksinitril 72, 179
oksiprolin 527, 539
oksipurin 216
oksitriptofan 537
oktodekapeptid 196, 569
olefini 139
oleinska kiselina 153
olovni acetat 93
— etilat 98
— sapun 97
optička aktivnost 65
orastin 645
orcin 279
organogeni elementi 9
organometali 137
organosol 587

ornitin 531
orto-aminobenzojeva kiselina 292
orto-fenilglicinkarbonska kiselina 340
orto-fenolsulfonska kiselina 277, 287
orto-krezol 245
orto-ksilol 257
orto-nitrobenzoilklorid 339
orto-nitrobenzojeva kiselina 292
orto-nitrotoluol 239
orto-sulfamid benzojeve kiseline 294
orto-tolilfenilketon 315
orto-toluidin 249, 306
orto-toluolklorsulfonska kiselina 295
osapunjenje nitrila 87
osazon 73, 261, 429
Osborne Th. B. 545
Ostwald W. 605, 656, 694
Overton 501, 517
ozokerit 34
ozon 671
ozonidi 142
ozonska reakcija 142

Palmitinska kiselina 95, 154, 488
Pangium edule 199
papajotin 668
papaverin 352
parafini 30, 34
parafinsko ulje 33
paraldehid 74, 82
para-aminobenzolsulfonska kiselina 288
para-aminofenol 289
paracijan 197
para-fenolsulfonska kiselina 287
para-globulin 345
para-krezol 245
para-ksilol 257
para-nitrodiazonijski klorid 259
para-nitrotoluol 239
para-rozanilin 305
para-toluidin 249, 306
parcijalna valencija 147
Pasteur 186, 272, 652
patočno ulje 61, 140
patoka 61
Pean St. Gilles 107
Pechman 328
pelargonova kiselina 156
Pelletier 351
Penicillium glaucum 189, 272
pentadigaloilglukoza 298
pentametilendiamin 165, 322
pentametilpararozanilin 306
pentozani 332
pentoze 332
pepsin 665
peptidi 298, 567
peptizacija koloida 624
peptoni 543, 548
Perkinova sinteza 274
peroksidaze 675
petrolej 31, 38
Ffefferer 418
Pflüger 466, 512
Pictet 38, 347
pikolini 323
pikolinska kiselina 324
pikramid 288
pikrati 286
pikrilklorid 285
pikrinska kiselina 286, 315
pikrolonska kiselina 339
pimelinska kiselina 219
pinanska struktura 227
pinen 227
pinkova sol 309
piperidin 324
piperin 324, 345
piramidon 330
pirazol 328
pirazolidin 329
pirazolin 329
piridin 514
piridinhidrazin 323
piridinska kiselina 324
piridinsulfonska kiselina 323
pirimidinske baze 559
pirogalol 279

pirogroždana kiselina 184, 191, 484, 565
pirokatehin 276, 317, 442
pirol 325
pirolin 327
pirolkalij 326
pirosluzna kiselina 333
Piutti 534
Plisson 534
plutonizam 397
Pohl 638
polarimetar 68
policiklični spojevi 218
poliderivati 147
polimerizacija 74, 442
polioni 620
polioze 424
polipeptidi 196, 549, 567
polisaharaze 664
politerpeni 222
Pomer 514
porfirini 554
potencijal strujanja 607
praskava kiselina 205
Pregl 20
primarni alkohol 55
— amin 117, 126
— izobutilni alkohol 56
Pringsheim H, 575
prolamini 545
prolan 645
prolin 327, 528
propan 55
propargilni alkohol 150
propilacetilen 143
propilenski bromid 218
— glikol 159
propilni aldehid 63
— alkohol 55, 63
propionil 103
propionska kiselina 63, 93, 123
protagon 513
proteaze 665
proteidi 542
proteini 131, 194, 325, 361, 370, 519
protokatehuova kiselina 296
protoni 620
protrombin 668
Proust 5, 532
provitamini 638
prstenasti spojevi 9
Pschorr 314, 319
ptomaini 165
purin 215, 558
purinske baze 215
putrescin 165

Racedrin 642
racemična smjesa 181
racionalna formula 70
Radošević E. 299
rafinoza 458
rašljasti vez 145
refrakcija 193, 495
Reichert-Meisslov broj 491
Reimerova sinteza 299
rektifikacija 61
residualna valencija 147
resolupski koloid 603
reverzibilski koloid 603
rezorcin 277, 283, 291
rezorcinsko žutilo 291
riboza 557
Richet Charles 416
ricinolna kiselina 489
Ringer 628
ritam nematerijalnih impulza 683
Ritthausen 535
Robertson T. B. 680
Roccella tinctoria 279
rocelin 313
rodanidi 204
rodankalij 204
rodanovodik 204
rodinal 289
Rose 464
Rouelle 5
rozanilin 305
rozolna kiselina 307
ruberitrinska kiselina 317

Rubia tinctorum 317
Rubner 680

Sabatier 35, 220
Saccharomyces Marxianus 456
saharaza 665
saharifikacija 60
saharin 295
saharoza 441, 449, 679
salicilaldehid 299
salicilna kiselina 294
salicin 294
saligenin 295
salipirin 330
salitra 372
Salix alba 294
Salkowski 505
salmin 546
salol 296
salvarzan 265
Samec 461, 463
saponifikacija 87, 96, 107, 124
sapuni 96
sastavljeni proteini 550
Saussure T. 476
Scheele 5
Schönbein 373
Schulze E. 530, 531, 535, 535
Schützenberger 523, 528
Schwann 650, 651
Schweizerov reagens 469
Seignetteova sol 184
sekretin 669
sekundarni amin 117
— butilni alkohol 55
Selivanov 448
serin 528
Sertürner 5, 353
sfingomielin 513
sfingozin 515
silani 4
simetrijska izomerija 237
sindiazohidroksid 258
sindiazospojevi 256
skatol 337
skopolamin 349
skorbut 637
Skraup 335, 351
Skraupova sinteza 335
skrob 59, 422, 458
skrobni slador 460
skrobno ljepilo 461
slačičnik 134
slador 361, 422
sluzna kiselina 333, 445
soja 669
Sörensen 540
Soxhletov aparat 489
spaljivanje organske tvari 16
specifična rotacija 68
Spencer H. 695
spongin 547
spongosterin 503
sriječ 183
Stadelmann 402
stalagmometar 592
Stassfurt 385
stearinska kiselina 95, 154, 488
Stepp 565
stereoizomerija 66, 434
sterini 503, 636
stiraks 273
stirol 273
Stock 4
strihnin 353
Strindberg 360
strukturska formula 27
— izomerija 39
submikroni 620
suha destilacija 35, 140
sukcinaldehid 325
sulfanilna kiselina 288
sulfatidi 413
sulfitski postupak 469
sulfonal 84, 85
sulfonske kiseline 134, 239
sulfospojevi 131
sumpor 13, 381
sumporovodik 390
superfosfat 380

suprarenin 642
supstitucija 71
suspenzija 587
suspenzijski koloid 603

Šlempa 61

Takahashi 637
tanin 98, 297
tartronska kiselina 182
tautomerija 191
taurokolna kiselina 507
Taylor A. E. 680
tebain 319, 352
Tebb 514
Teichmannovi kristali 553
teobromin 216
tercijarni alkohol 57, 138
— amin 117
— izobutilni alkohol 56
terpeni 224
terpin 223
terpineol 224
terpinolen 226
terpinov hidrat 224
tetrabrometan 315
tetrabromfluorescein 284
tetraetilni amonijev klorid 118
tetrahidronaftalin 311
tetraklorid 51
tetraklormetan 51
tetralin 311
tetrametilen 219
tetrametilendiamin 165, 327
tetrapeptid 568
Thiele 235
Thierfelder 510, 515
Thomasova drozga 380
Thomson 398
Thudichum 507, 508, 509, 510, 514, 515, 517
timin 559
timol 223, 245
timonukleinska kiselina 560
tinta 297
tioalkoholi 131
tiocijanova kiselina 204
tioetar 133
tiofen 330, 333
α-tiofenska kiselina 334
β-tiofenska kiselina 334
tiokiseline 134
tiospojevi 131
tiotolen 334
tireoglobulin 545
tiroksin 645
tirozin 299, 535
tlak nabubrivanja 626
Tolstoj 682
toluidin 249
toluol 236, 264, 279
toluolmonosulfonska kiselina 240
tonefin 645
topljivi skrob 463
Torulaceae 455
Traubeovo pravilo 597, 599, 601
tribenzolsulfonska kiselina 276
tribromanilin 249, 287
tribromfenol 244, 285
Trier 511
trietilamin 251
trifenilamin 250
trifenilmetan 303, 305
trijeslovine 297
trijodmetan 49
trikloracetaldehid 47, 176
triklormetan 46
trikloroctena kiselina 177, 178
triklortoluol 264
trimetilamin 120
trimetilen 218
trimetilenbromid 164
trimetilglukoza 472
trimetilksantin 216
trimetilpiridin 325
trinitroanilin 288
trinitrobenzol 276
trinitrofenol 285, 308
trinitrotoluol 276
trioksiakrilna kiselina 213

trioksibenzojeva kiselina 297
trioksimaslačna kiselina 448
triolein 154
tripsin 537, 665, 666, 668
tripsinogen 668
triptaza 668
triptofan 338, 536
Troensegaard 325, 575, 581, 582, 583
trombin 668
Trommer 428
tropa kiselina 272, 348
tropin 348, 350
tropinska kiselina 327, 328
trotil 276
Turnbulovo modrilo 202
Tyndallov fenomen 604

Uexküll 683
Uffelmannov reagens 244
ugljična kiselina 206
ugljični dioksid 5, 60, 206, 365, 390
— monoksid 59, 206
— oksisulfid 204, 206
— sulfid 206
ugljik 11
ugljikov tetrafluorid 241
ugljikovi hidrati 361, 421
ugljikovodici 29
uljna kiselina 96, 153, 154, 488
umjetna svila 470
umjetni kamfor 227
unutrašnje osjetilo 687
uracil 559, 560
urea 208
ureaza 666, 669
uretani 211
urotropin 79
uzajamno taloženje koloida 618

Valerijanova kiselina 488
valin 530
vanadijev pentoksid 282
vanilin 299
Vanino 604
van Bemmelen 605
van Slyke 540, 562
van't Hoff 4, 66, 67, 108, 113, 174 185, 418, 679
vapneni dušik 205, 377
vazelin 33
veratrol 377
veronal 211
Verworn 688, 689
vicinalna izomerija 237
vigantol 637
vinil 148
vinilni bromid 148
— klorid 148
vinska kiselina 183
Virchow 561
viskoza 470
Visser 679
vitalizam 683
vitalna sila 6, 683
vitamini 190, 634
voćni slador 446
vodik 11, 390
Volhard 492

Waage 109
Warburg 671
Warburgov fermenat disanja 675
Weil 332
Wieland 77, 78, 672, 673
Williamson 99
Willstätter 325, 350, 479, 554, 555, 658, 675
Windaus 193, 504, 505, 506, 637, 638
Wöhler 6, 421, 651
Wöhlerova sinteza 209
Wollaston 529
Wundt W. 694

Wurtz 36, 302, 510
Wurtzova reakcija 39
— sinteza 45

Zakon Guldberg-Waageov 113
— specifične energije osjetila 685
Zarnik 516
zasićeni fosfatidi 508
zaštitni utjecaj kod koloida 618
zein 545
zimaza 655, 670, 677
zoosterin 503
Zsigmondy 603, 619, 621

želatina 583
živin rodanid 204
žučne kiseline 506
žuta krvna sol 200